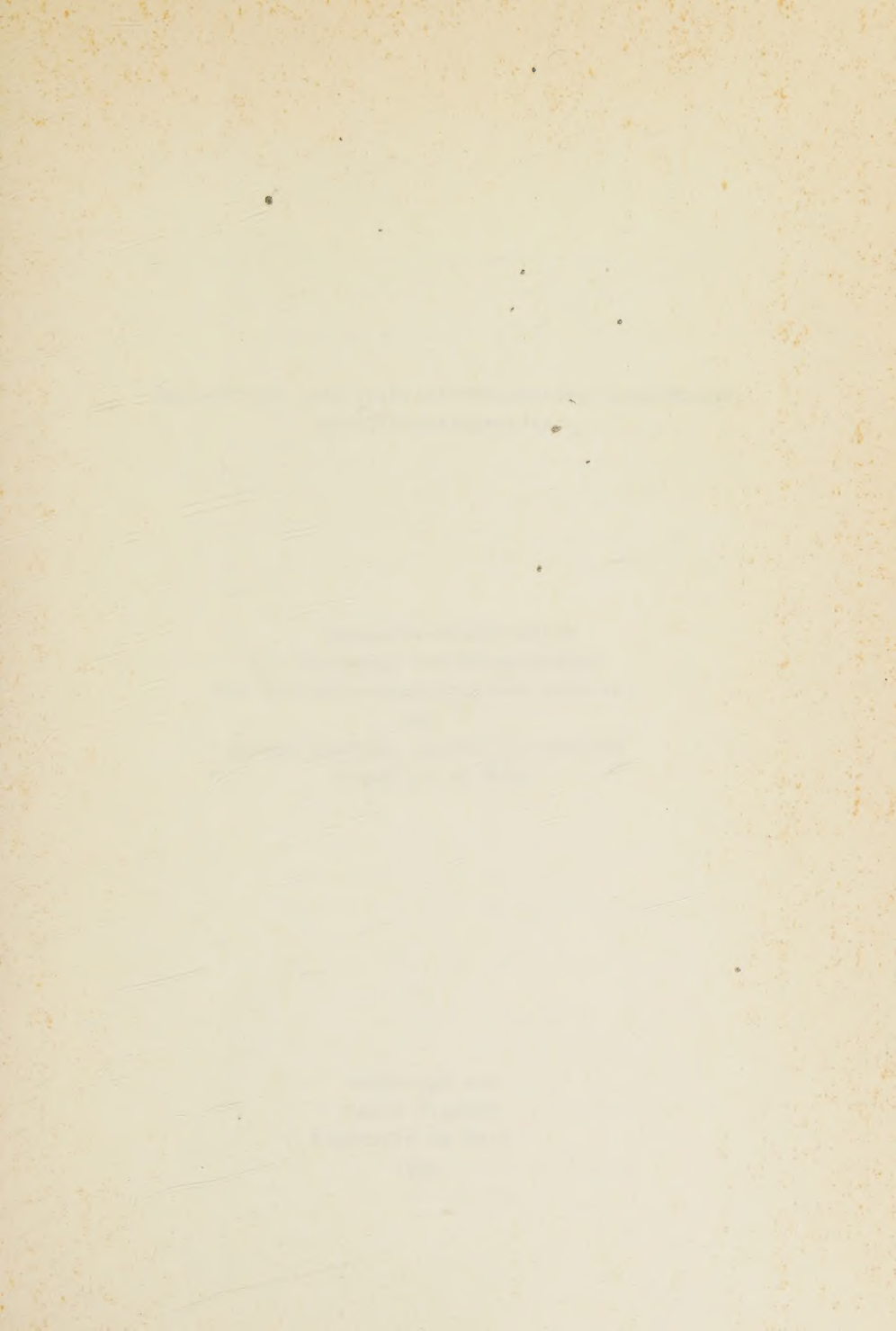


Heinz Pinsler

HALL-EFFEKT-UND PHOTOLEITFÄHIGKEITS-
UNTERSUCHUNGEN AN SILBERHALOGENIDEN

Frankfurt am Main 1965





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551901_0060

Hall-Effekt- und Photoleitfähigkeitsuntersuchungen
an Silberhalogeniden

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

vorgelegt von
Heinz Pinsler
Frankfurt am Main
1964

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaft-
lichen Fakultät der Johann Wolfgang Goethe-
Universität zu Frankfurt am Main.

Dekan: Prof.Dr.Lehmann

1.Gutachter: Prof.Dr.Staude

2.Gutachter: Prof.Dr.Martiensen

Tag der mündlichen Prüfung: 21. u. 22.1.1965



Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	
1. Der photochemische Prozeß des Silberbromids	1-2
2. Allgemeine Betrachtungen über elektrische Leitfähigkeit und Hall-Effekt	3-6
B. Züchtung der Einkristalle	
1. Beschreibung der Apparatur	7-9
2. Herstellung der Substanzen	10
C. Beschreibung der verwendeten Messapparatur	
1. Elektrische Apparatur für den Nachweis des Hall-Effektes	
a. Wahl der Messmethode	11-12
b. Blockschaltbild der Apparatur	13-14
c. Beschreibung des Kompensators	15-17
d. Beschreibung der Eingangsstufe	18-21
2. Beschreibung der Wechselstrombrücke	23-25
3. Beschreibung der Belichtungsapparatur und der Probenhalterung	26
D. Messergebnisse	
1. Hall-Effekt-Messungen an AgBr	27-29
2. Hall-Effekt-Messungen bei Aufdampfung von Silber	30-31
3. Versuch einer Messung der Diffusion von Silber in AgBr	32
4. Beobachtung der Silberabscheidung bei AgBr-Einkristallen durch Stromfluss	33-34
5. Hall-Effekt-Messungen an AgCl	35
6. Verlauf der Leitfähigkeit von AgBr-Kristallen bei Belichtung	36-54
7. Verlauf der Leitfähigkeit von AgCl-Kristallen bei Belichtung	55

E. Interpretation der Messergebnisse

- | | |
|--|-------|
| 1. Folgerungen aus den Hall-Effekt-Messungen
an AgBr | 74-78 |
| 2. Folgerungen aus den Hall-Effekt-Messungen
an AgCl | 79 |
| 3. Auswertung des Versuches zur Messung der
Diffusionskonstanten von Silber in AgBr | 80-81 |
| 4. Schlußfolgerungen aus den Photoleitfähig-
keitsmessungen | 82-85 |

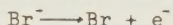
F. Anhang

- | | |
|--------------------------------|----|
| 1. Zusammenfassung | 86 |
| 2. Literaturverzeichnis | 87 |
| 3. Verzeichnis der Abbildungen | 88 |
| 4. Lebenslauf | 90 |

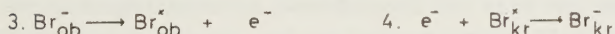
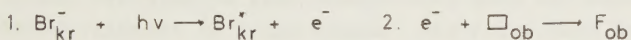
A. Einleitung

1. Der photochemische Prozeß des Silberbromids

Der photochemische Prozeß bei Silberhalogeniden wird, wie man allgemein annimmt, dadurch ausgelöst, daß die einfallenden Lichtquanten vom Br Elektronen ablösen, die sich im Leitfähigkeitsband frei bewegen.



Diese Elektronen werden, falls sie nicht vorher mit den gleichzeitig entstehenden Defektelektronen rekombinieren und damit für den weiteren Prozeß ausscheiden, höchstwahrscheinlich von Bromionenlücken eingefangen, die sich zu F-Zentren umwandeln [1]. Geschieht das an der Oberfläche, so kann man nicht mehr von einem F-Zentrum im ursprünglichen Sinne sprechen, da ein F-Zentrum von 6 Kationen umgeben sein muß. Das ist für Bromionenlücken an der Oberfläche natürlich nicht der Fall. Da im folgenden der Elektroneneinfangprozeß durch Bromionenlücken an der Oberfläche betrachtet wird, soll für Bromionenlücken an der Oberfläche, die mit einem Elektron besetzt sind, die Bezeichnung "F-Zentrum" in Anführungszeichen benutzt werden. Durch die Wirkung der veränderten elektrischen Feldverhältnisse kann ein Elektron von den Bromionen an der Oberfläche abgegeben werden, das ins Innere wandert und das beim Primärprozeß gebildete neutrale Br wieder in ein Br-Ion umwandeln. Das Br-Atom an der Oberfläche wird von einem Akzeptor, z.B. Wasser, aufgenommen, oder es verdampft. Insgesamt hat sich also folgender Vorgang abgespielt:



Br_{kr} = Brom im Kristall

Br_{ob} = Brom auf der Oberfläche

Br^* = neutrales Br

An der Oberfläche ist auf diese Weise eine neue Bromionenleerstelle entstanden, die die Möglichkeit einer erneuten Bildung eines "F-Zentrums" bietet usw.. Dadurch ist ein Wachstumsprozeß des einmal gebildeten Zentrums möglich, der letzten Endes dadurch abgeschlossen wird, daß Anhäufungen von "F-Zentren" zu Silberaggregaten zusammentreten. Ferner können zusätzlich Ag-Ionenwanderungen stattfinden und zur Stabilisierung der bereits bestehenden Keime führen. Die bei dem geschilderten Prozeß beteiligten Teilchen, also Elektronen, Defektelektronen und Ag-Ionen sind elektrische Ladungsträger, deren Entstehung und Rekombination im Silberhalogenidkristall Veränderungen in der elektrischen Leitfähigkeit des Kristalls hervorrufen müssen. Der Versuch erscheint also sinnvoll, auf dem Wege über Leitfähigkeitsmessungen vor, während und nach der Belichtung Auskünfte über den photochemischen Prozeß zu erhalten. Aus der Messung der Leitfähigkeit eines Stoffes allein kann man noch nicht auf die Natur der Ladungsträger schliessen. Hall-Effekt-Messungen geben jedoch darüber Auskunft, ob der Stromtransport durch Elektronen, Defektelektronen oder Ionen erfolgt.

2. Allgemeine Betrachtungen über elektrische Leitfähigkeit und Hall-Effekt

Man teilt die Stoffe hinsichtlich ihrer elektrischen Leitfähigkeit in Leiter (elektrische Leitfähigkeit von 10^7 bis $10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), Halbleiter (elektrische Leitfähigkeit von 10^4 bis $10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), und Isolatoren (elektrische Leitfähigkeit kleiner als $10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) ein. Diese Unterteilung ist etwas willkürlich. Sie sagt auch noch nichts über die Natur der beweglichen Ladungsträger, die den Stromtransport bewirken. Der Mechanismus des Stromtransportes bei Halbleitern und Isolatoren ist komplizierter als der der Metalle, denn er ist wesentlich mit dem Auftreten von Abweichungen der Kristalle von den Idealkristallen oder mit Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung verbunden. Halbleiter können sowohl Elektronen- bzw. Defektelektronenleiter als auch Ionenleiter sein. In Ionenleitern sind aus thermodynamischen Gründen sowohl Fehlstellen von Ionen als auch Fehlstellen von Elektronen vorhanden. Dies läßt sich folgendermassen erklären: Die Ionen im Kristall besitzen thermische Energie und führen Schwingungen um ihre Ruhelagen aus. Da die Ionen auch untereinander in Wechselwirkung stehen, beeinflußt die Schwingung eines Ions auch die der anderen. Ein Ion kann seine Energie auf andere Ionen übertragen. So kommt es vor, daß ein Ion einmal eine Energie erhält, die erheblich über dem Mittelwert liegt und ausreicht, um das Ion von seinem normalen Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz oder in eine Leerstelle zu befördern. Da die Energie von Fehlbesetzungen immer größer sein wird als bei Besetzung eines normalen Gitterplatzes, werden solche Fehlstellen auch beweglicher sein und somit für den Stromtransport in Frage kommen. Die Frage nach der Natur der Ladungsträger in Ionenkristallen wird man dahingehend präzisieren müssen, welche Ladungsträger-Elektronen oder Ionen - beim Stromtransport überwiegen. Der Gesamtstrom i setzt sich also aus 4 Anteilen zusammen:

$$(1) \quad i = e \mathcal{E} = i_{K^{++}} + i_{A^{-}} + i_n + i_p$$

σ = Leitfähigkeit

$\mathcal{E}$ = elektrische Feldstärke

i_K = Kationenstrom

i_A = Anionenstrom

i_n = Elektronenstrom

i_p = Defektelektronenstrom

Entsprechend diesen 4 Anteilen kann man Teilleitfähigkeiten σ_K , σ_A , σ_n und σ_p einführen. Für die Leitfähigkeit einer Trägersorte gilt:

$$(2) \quad \sigma = e \mu n$$

e = Elementarladung [C], unter der Voraussetzung, daß es sich um einfach geladene Träger handelt

μ = Beweglichkeit

n = Ladungsträgerkonzentration/cm³

Für den Anteil einer Trägersorte an der Leitfähigkeit sind also Anzahl und Beweglichkeit maßgebend. In welchem Verhältnis die Leitfähigkeitsanteile zueinander stehen, läßt sich durch Leitfähigkeitsmessungen allein nicht feststellen. Mit Hilfe des Hall-Effektes gelingt es, die elektronische Leitfähigkeit zu identifizieren. Für eine Probe mit überwiegendem elektronischem Anteil gilt:

$$(3) \quad \theta = \frac{E_H}{E_0} = \frac{\mu H}{10^8}$$

θ = Hall-Winkel

E_H = Hallfeldstärke (V/cm)

E_0 = angelegte elektrische Feldstärke (V/cm)

H = magnetische Feldstärke (Oe)

μ = Beweglichkeit der Elektronen (cm²/Vsec)

E_H , E_0 und H stehen senkrecht aufeinander. In Abb. 1 sind die Hall-Feldstärke E_H und die angelegte Feldstärke E_0 gezeichnet.

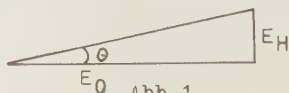


Abb. 1

Zeichnung zur Erklärung des Hall-Winkels

Für den Winkel θ gilt:

$$(4) \quad \operatorname{tg} \theta = \frac{E_H}{E_0} \approx \theta$$

da $E_H \ll E_0$.

Gemessen werden Spannungen, die aus den elektrischen Feldstärken durch Multiplikation mit der entsprechenden geometrischen Dimension hervorgehen.

$$V_H = E_H \cdot W$$

$$(5) \quad V_0 = E_0 \cdot L$$

W = Breite der Probe

L = Länge der Probe

V_H = Hall-Spannung

V_0 = angelegte Spannung

Man kann also (3) auch schreiben:

$$(6) \quad \theta = \frac{V_H \cdot L}{W \cdot V_0} = \frac{\mu \cdot H}{10^8} ; \quad \frac{V_H}{V_0} = \frac{H \cdot \mu}{10^8} \cdot \frac{W}{L}$$

Sollen Anteile, die von Defektelektronenleitung herrühren, mit berücksichtigt werden, so ist (3) durch einen komplizierteren Ausdruck zu ersetzen [2].

Formel (3) ist prinzipiell auch für Ionen richtig. Da aber Ionen eine um 3 bis 5 Zehnerpotenzen geringere Beweglichkeit als Elektronen oder Defektelektronen haben, liefern sie keine merklichen Beiträge zur Hall-Spannung. Treten aber in einer Probe Elektronen- und Ionenleitung in vergleichbarer Größe auf, so bewirkt die Ionenleitung eine Reduzierung der Hall-Spannung. Die Ionen bewegen sich im Felde der Hall-Spannung und bauen die Hall-Feldstärke ab. Nach [2] gilt dann für den beobachteten Hall-Winkel:

$$(7) \quad \theta_o = \frac{\theta_n}{1 + \frac{\mu_i}{\mu_e}} ; \quad \theta_n = \frac{\mu_n H}{10^8}$$

θ_o = beobachteter Hall-Winkel

θ_n = Hall-Winkel bei fehlender Ionenleitung

σ_i = Ionenleitfähigkeit

σ_e = Elektronenleitfähigkeit

Man sieht, daß Θ_0 um so kleiner ist, je kleiner σ_e im Vergleich zu σ_i ist, was nach obiger Überlegung auch zu erwarten war. Für den reinen Ionenleiter ist $\sigma_e = 0$ und damit $\Theta_0 = 0$.

B. Züchtung der Einkristalle

1. Beschreibung der Apparatur

Die Einkristalle wurden aus der Schmelze nach der Methode von W. Bridgman (3) und Stockbarger (4) gezogen. Die Substanz wird in einem Reagenzglas geschmolzen. Dieses Reagenzglas wird langsam in eine Zone tieferer Temperatur, die unterhalb des Schmelzpunktes der Substanz liegt, gesenkt. Dabei wächst in der Schmelze vom Boden des Reagenzglases ein Einkristall.

Als Schmelzofen diente ein ungefähr 40 mm dickes und 1200 mm langes Glasrohr, das mit einem Heizdraht umwickelt war. In der Mitte der Wicklung war eine Anzapfung angebracht. Die Hälften der Wicklung wurden mit verschiedenen Strömen beschickt, so daß sie verschiedene Temperaturen annahmen. Da der Schmelzpunkt des AgBr bei 422°C , der des AgCl bei 455°C liegt, betrug die Temperatur 20 mm über der Mitte 460°C , 20 mm unter der Mitte 385°C für die Züchtung der AgBr-Kristalle, 490°C im oberen Teil und 420°C im unteren Teil für die Züchtung der AgCl-Kristalle. An die Wicklung wurden Spannungen von 160 V (für AgBr) und 185 V (für AgCl) angelegt. Dabei flossen Ströme von 1,6 bzw. 1,8 A. Die Temperaturen wurden mit einem Thermoelement Konstantan-Ni/Chrom gemessen. Das Schaltbild des Ofens zeigt Abb. 2.

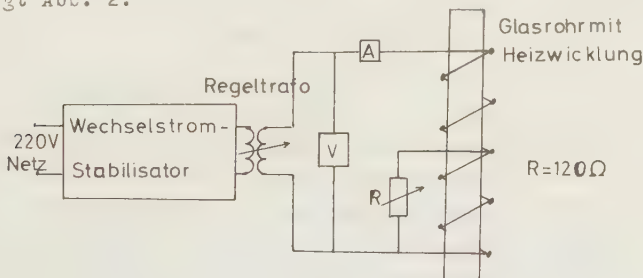
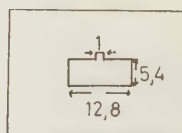


Abb. 2
Schaltbild des Kristallziehofens

Durch Verändern des Schiebewiderstandes R wurde der Strom durch die untere Wicklung und damit die Temperatur der unteren Zone eingestellt. Die Gesamtspannung wurde mit einem Regeltrafo geregelt. Um das Glasrohr wurde Asbestschnur gewickelt und das ganze Rohr mit Schamott zur Wärmeisolation umgeben. Nach etwa zweistündigem Anheizen hatte sich Temperaturgleichgewicht eingestellt. Die Verwendung eines elektronischen Wechselstromstabilisators und die gute Wärmeisolation des Ziehrohres erübrigten den Einbau einer besonderen Temperaturregelung. Die Substanz wurde in einem Reagenzglas aus Quarz an einem Draht in die obere Zone gehangen und geschmolzen und mit einem Motor, der ein stark umgesetztes Getriebe hatte, mit der Geschwindigkeit 1 cm/h nach unten gelassen. So gelangte die Probe allmählich in den unteren Teil und erstarrte zum Einkristall. Es ist bei Silberhalogeniden nicht nötig, zur Züchtung von Einkristallen Impfkristalle zu verwenden. Während dieses Prozesses wurde von unten in das Rohr reiner Stickstoff geblasen. Die AgBr-Einkristalle zeigten eine gelbe Farbe und waren sehr weich. Die Kristalle waren der Form des Reagenzglases nach zylindrisch. Mit einem Silbersägeblatt wurden etwa 6 mm starke Scheiben abgesägt. Diese wurden in einer versilberten Messingform in die gewünschte Form gepresst. Die Form ist in Abb. 3 skizziert.



Höhe: 5,3mm

Abb. 3

Messingform zum Pressen der Proben

Daß Einkristalle vorlagen, konnte man daraus schließen, daß die Kristalle völlig klar und durchsichtig waren. Polykristallines Material war im Gegensatz dazu undurchsichtig. Verunreinigungen, deren Natur nicht festgestellt wurde, schieden sich als graue Masse an den Rändern des

Kristalls ab. Die Proben waren quaderförmige Körper mit den Abmessungen 12, 8x5,4 x 5,3 mm. An der Seite war ein Vorsprung von 1 x 1 x 53mm ausgespart. Er diente zum Anbringen der Hall-Elektrode. Dadurch sollte vermieden werden, daß die Aufbringung eines leitenden Striches das Feldlinienbild im Inneren des Kristalls zu sehr störte [5]. Zur Herstellung eines guten Kontaktes wurden die Elektroden der Proben mit Hydrokollag bestrichen. Hydrokollag ist eine im Handel erhältliche Aufschlammung von Graphit. Um die während der Bearbeitung entstandenen Spannungen wieder rückgängig zu machen, wurden die Proben dicht unterhalb des Schmelzpunktes, bei etwa 410°C, bzw. 445°C für AgCl, getempert. Als Temperofen diente eine Glasrohr, das eine Heizwicklung trug und mit einem Schliff abgeschlossen wurde. Die Proben wurden in ein Quarzschälchen gelegt und in dem Ofen etwa 13 h lang getempert. Mit dem Regeltrafo 1 wurde die gewünschte Spannung eingestellt (Abb. 4).

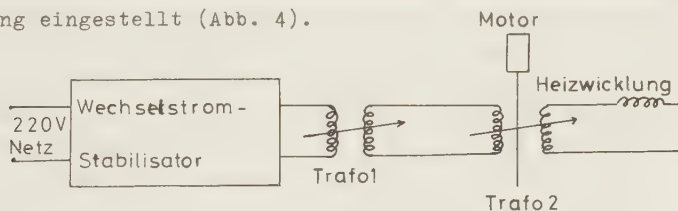


Abb. 4

Schaltschema der Tempereinrichtung

Durch den Regeltrafo 2 wurde die Heizwicklung gespeist. Die Achse des Trafos 2 war mit dem stark untersetzten Getriebe eines Motors gekoppelt. Nach Beendigung des Tempervorgangs wurde der Motor angeschaltet. Er drehte in ungefähr 13 h den Trafo 2 von voller Last auf Null, so daß die Heizwicklung des Ofens sich in dieser Zeit langsam abkühlte. Durch den Ofen wurde während des Tempervorgangs wieder reinsten Stickstoff durchgeschickt. Alle Arbeiten wurden bei Rotlicht ausgeführt.

2. Herstellung der Substanzen

Die Silberhalogenide wurden durch Fällung aus Silbernitratlösung und Halogenwasserstoffsäure hergestellt. Etwa 40 %-ige HBr und 40 %-ige HCl des Reinheitsgrades pa wurde in einer Quarzdestille zweimal destilliert. Das azeotrope Gemisch der HBr ging bei 124°C über, das der HCl bei 110°C . Das Silbernitrat hatte ebenfalls den Reinheitsgrad pa. Die Halogenwasserstoffsäuren wurden mit bidestilliertem Wasser zu einer $1/2$ molaren Lösung verdünnt, das Silbernitrat zu einer 1-molaren Lösung aufgelöst. Die Fällung wurde nach einer von Jahnke [6] angegebenen Methode durchgeführt. Das Silbernitrat tropfte mit einer Geschwindigkeit von etwa 80 Tropfen pro min in die Halogenwasserstofflösung, die eine Temperatur von 60°C hatte. Die Menge der Halogenwasserstofflösung war so gewählt, daß am Ende der Fällung 10 % mehr Halogenwasserstoffsäure übrig blieb als zur Ausfällung der Ag-Ionen notwendig gewesen wäre. Während der Fällung wurde gerührt. Der Niederschlag wurde durch mehrmaliges Digerieren mit bidestilliertem Wasser gereinigt. Zwischen jedem Digerieren wurde jeweils eine Zwischenzeit von einem Tag gelassen. Das abgefrittete Silberhalogenid wurde gut gewaschen und unter Wasserstrahlvakuum bei etwa 140°C getrocknet. Es wurde ein feinkörniges Produkt erhalten.

C. Beschreibung der verwendeten Messapparatur

1. Elektrische Apparatur für den Nachweis des Hall-Effekts

a. Wahl der Messmethode

Es mußte eine Apparatur gebaut werden, die es gestattete, kleine Hall-Spannungen an hochohmigen Proben (einige 10^8 Ohm) zu messen. Die einfachste Methode wäre die Gleichspannungsmethode. Sie hat jedoch mehrere Nachteile. Es ist vor allem schwierig, kleine Gleichspannungen an hochohmigen Proben nachzuweisen. Die Verwendung empfindlicher Galvanometer scheidet von vornherein wegen des niedrigen Innenwiderstandes dieser Instrumente aus. Außerdem ist Gleichspannung unerwünscht, weil sich dem Hall-Effekt eine Reihe galvanomagnetischer und thermomagnetischer Effekte, z.B. Ettingshausen-Effekt, Nernst-Effekt und Righi-Leduc-Effekt, überlagern können, in deren Gefolge Thermospannungen die Hall-Spannungen verfälschen [5]. Unter diesen Effekten versteht man folgende Erscheinungen:

Ettingshausen-Effekt: Wird eine rechteckige Leiterplatte von einem elektrischen Strom durchflossen und befindet sie sich in einem Magnetfeld der Stärke H , dessen Feldlinien senkrecht zu ihr stehen, so tritt senkrecht zum elektrischen Strom und senkrecht zum Magnetfeld eine Temperaturdifferenz auf.

Nernst-Effekt: Wird diese Leiterplatte in der Längsrichtung von einem Wärmestrom durchflossen, so tritt senkrecht zu ihm und zum Magnetfeld eine Spannungsdifferenz auf.

Righi-Leduc-Effekt: Fließt in der Leiterplatte ein Wärmestrom, so tritt senkrecht zu ihm und dem Magnetfeld eine Temperaturdifferenz auf.

Bei Kristallen können außerdem beim Anlegen von Gleichspannungen Raumladeeffekte auftreten [7]. Dagegen bietet die Verwendung von Wechselspannungen den Vorteil, daß kleine Spannungen mit einem Selektivverstärker leicht verstärkt werden können und bei genügend kurzer Periodendauer galvanomagnetische und thermomagnetische Effekte nicht auftreten. Ebenfalls können so auch Raumladeeffekte vermieden

werden. Deshalb wurde zur Lösung vorliegender Probleme eine Wechselstromapparatur gebaut.

b. Blockschaltbild der Apparatur

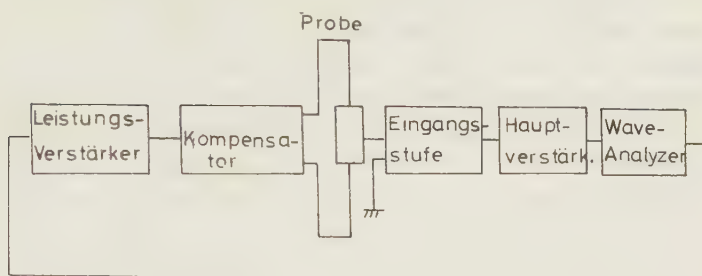


Abb. 5

Blockschaltbild der Hall-Apparatur

Der Wave-Analyser erzeugt eine Wechselspannung, die mit dem Leistungsverstärker verstärkt und über den Kompensator an die Probe gelegt wird. Als Leistungsverstärker wurde ein zufällig zur Verfügung stehender Telewatt-Verstärker benutzt. Mit Hilfe des Kompensators wird die am Eingang des Verstärkers auftretende Restspannung abgeglichen, die die Unsymmetrien der Probe hervorrufen. Als Eingangsstufe diente ein Kathodenfolger mit sehr hohem Eingangswiderstand in spezieller Schaltung. Unter einem Kathodenfolger versteht man eine Röhrenstufe, die in Anodenbasis geschaltet ist (Abb. 6). Ein Kathodenfolger besitzt eingangsseitig einen hohen, ausgangsseitig einen niedrigen Widerstand. Er hat einen Verstärkungsfaktor, der sehr nahe bei "1" liegt. Er wird hier verwendet, um den hohen Widerstand der Probe an den niedrigen Eingangswiderstand des Hauptverstärkers anzupassen. Die Hall-Spannung wurde nur an einer Seite der Probe abgenommen. Dies hatte seinen Grund darin, daß von der gegenüberliegenden Seite belichtet wurde und dort eine Elektrode die gleichmäßige Belichtung gestört hätte. In dieser Anordnung wird also nur die halbe Hall-Spannung,

die man bei beiderseitigem Abgriff erhalten würde, gemessen. Die an die Probe angelegte Spannung muß also erdsymmetrisch sein. Nach der Eingangsstufe wird die Hall-Spannung vom Hauptverstärker verstärkt und vom Wave-Analyzer angezeigt. Der Wave-Analyzer liefert eine Wechselspannung und ermöglicht es, gleichzeitig eine andere Wechselspannung derselben Frequenz selektiv zu messen.

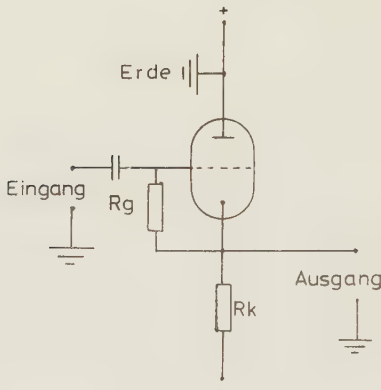


Abb. 6

Prinzipschaltbild einer Anodenbasisstufe

c. Beschreibung des Kompensators

Vom Leistungsverstärker erhält man eine einseitig geerdete Spannung. Es wird aber eine erdsymmetrische Spannung benötigt. Daher wurde an den Eingang des Kompensators ein Transformator gesetzt. Abb. 7 zeigt das Schaltbild des Kompensators. Der Kompensator ist aus folgendem Grunde notwendig: An der Hall-Elektrode wird die Spannung gemessen, die an diesem Punkt der Probe gegen das Erdpotential auftritt (Abb.5). Es ist nie möglich, die Hall-Elektrode ganz exakt in der Mitte der Probe so anzubringen, daß beim Anlegen einer erdsymmetrischen Spannung an der Hall-Elektrode keine Spannung auftritt. Außerdem sind die Kristalle immer mit gewissen Unsymmetrien behaftet, etwa mit minimalen Ungleichmäßigkeiten in der Geometrie der Probe oder auch in der inneren Struktur der Probe, die von außen unmöglich zu erkennen, geschweige denn zu beseitigen sind. Eine geringe Unsymmetrie bewirkt aber, daß am Vorverstärker eine Spannung auftritt, ohne daß das Magnetfeld eingeschaltet ist. Bereits eine relative Abweichung von der Symmetrie um 10^{-4} würde bei 10 Volt angelegter Spannung am Eingang eine Spannung von 1 mV entstehen lassen. Diese Spannung, im folgenden einfach Restspannung genannt, ist meßtechnisch nicht von der Hall-Spannung zu trennen. Will man also eine Hall-Spannung messen, muß man dafür sorgen, daß die Restspannung klein im Vergleich zur Hall-Spannung bleibt. Dies erreicht man erstens dadurch, daß man mit Hilfe des Kompensators den Erdpunkt der angelegten Spannung so lange verschiebt, bis an der Hall-Elektrode keine Spannung mehr auftritt. Zweitens muß man dafür sorgen, daß die Probe während der Messung möglichst stabil bleibt, denn man kann die Restspannung nur für den momentanen Zustand der Probe abgleichen. Ändert sich die Probe während der Einschaltung des Magnetfeldes, so überlagert sich der Hall-Spannung die Restspannung, und der angezeigte Wert ist falsch. Ob die Probe während der Messung stabil geblieben war,

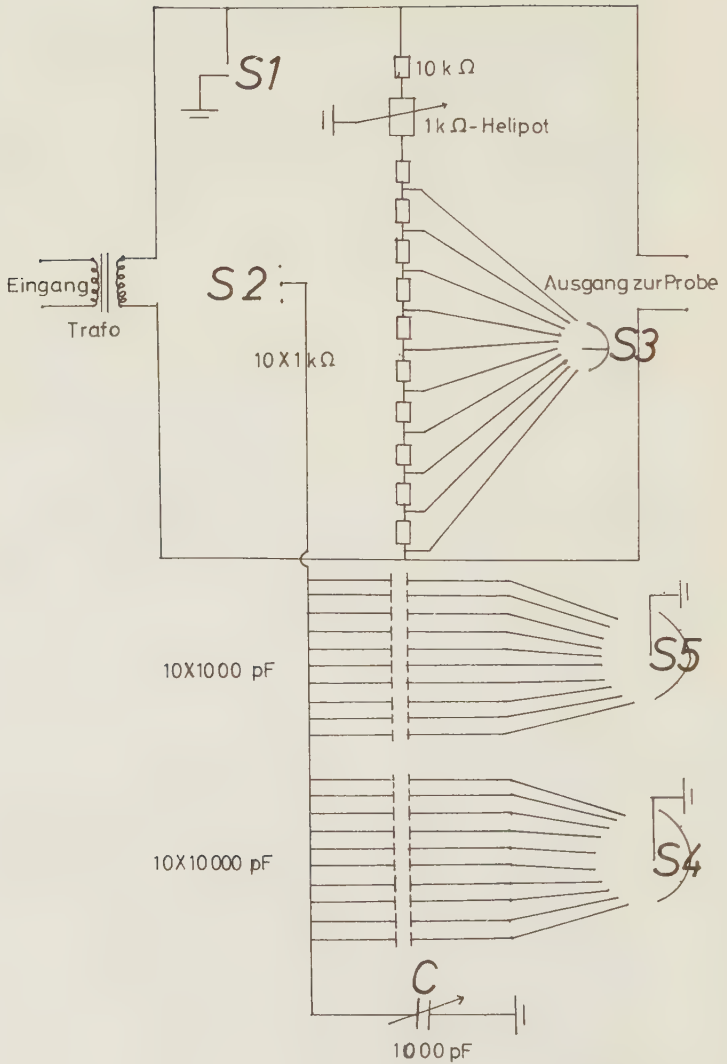


Abb. 7
Schaltbild des Kompensators

konnte man einfach dadurch feststellen, daß beim Ausschalten des Magnetfeldes die Spannung an der Hall-Elektrode wieder auf Null zurückgehen mußte. Dieses Problem läßt sich durch Verwendung eines Wechselstrommagneten vermeiden. Legt man an die Probe eine Spannung der Frequenz ω_p und ein Magnetfeld der Frequenz ω_H , so setzt sich die Hall-Spannung aus den Frequenzen $|\omega_H - \omega_p|$ und $\omega_H + \omega_p$ zusammen, während die Restspannung natürlich weiterhin die Frequenz ω_p hat. Da nunmehr Hall-Spannung und Restspannung verschiedene Frequenzen haben, lassen sie sich leicht durch einen Selektivverstärker trennen und stören sich nicht mehr. Da kein Wechselstrommagnet zur Verfügung stand, konnte dieser Weg nicht beschritten werden. Mit Hilfe des Schalters S1 kann die Ausgangsspannung geerdet werden. Der Schalter S3 dient zur stufenweisen Ausschaltung der 1 kOhm-Widerstände. Zusammen mit dem 1 kOhm-Helipot wird somit der Erdpunkt der Ausgangsspannung verschoben. Ein Helipot ist ein Präzisionspotentiometer mit einem Drehwinkelbereich von $10 \cdot 360^\circ$. Der Schalter S2 legt wahlweise zwischen einen der beiden Pole der Ausgangsspannung und Erde zusätzliche Kapazitäten. Der Abgleich der Restspannung erfolgt, indem man zuerst durch Betätigen von S3 und des Helipots den Erdpunkt der Ausgangsspannung solange verschiebt, bis sich ein Minimum ergibt. Danach verbessert man das Minimum durch Hinzuschalten von Kapazitäten mit den Schaltern S4, S5 und der variablen Kapazität C zwischen die Pole der Ausgangsspannung und Erde. Dadurch werden eventuelle Unsymmetrien in der Phasenlage der angelegten Spannung ausgeglichen. An welche Pole der Ausgangsspannung man die Kapazitäten anschließt, ergibt sich durch Ausprobieren mit Hilfe des Schalters S2. So findet man ein erneutes Minimum der Restspannung, das wiederum durch Verändern der Ohmschen Widerstände (1 kOhm-Helipot) verbessert wird usw..

d. Beschreibung der Eingangsstufe

Wie bereits erwähnt, haben die zu untersuchenden Proben Widerstände von einigen $10^8 \Omega$. Daher muß man zur Messung der Hall-Spannung, wenn der Fehler in erträglichen Grenzen bleiben soll, ein Instrument verwenden, das für die angelegte Wechselspannung einen Eingangswiderstand größer als $10^9 \Omega$ hat. Normale Kathodenfolger haben Eingangswiderstände von ungefähr $10^8 \Omega$. Nun besteht aber zwischen Hall-Elektrode und Gitter der Eingangsröhre eine abgeschirmte Verbindung in Form von mindestens einigen dm Koaxialkabel, die eine beachtliche zusätzliche Kapazität zwischen Gitter und Erde darstellen. Bei einer Messfrequenz von 70 Hz bedeutet eine Kapazität von 1 pF schon einen Widerstand von $\frac{1}{\omega C} = \frac{10^{12}}{70 \cdot 2 \pi} = 2 \cdot 10^9 \Omega$. Die Kapazität dieses Kabels liegt zwischen 10 und 100 pF. Dies würde einen Widerstand von nur $2 \cdot 10^7$ bis $2 \cdot 10^8 \Omega$ ergeben. Daraus ersieht man, daß es unmöglich ist, zur Messung der Hall-Spannung von Proben mit derart hohem Widerstand die üblichen Eingangsverstärker zu verwenden. Es wurde daher eine Eingangsstufe, wie sie von J.R. Macdonald [8] beschrieben worden ist, mit geringfügigen Veränderungen gebaut. Es ist also einerseits notwendig, eine abgeschirmte Leitung als Eingangsleitung zu verwenden, um Einstreuungen zu vermeiden, andererseits darf möglichst keine Eingangskapazität vorhanden sein. Diese beiden Forderungen schließen sich nicht gegenseitig aus, wenn man die Abschirmung wechselstrommässig auf ein Potential legt, das dieselbe Amplitude und Phase hat wie das Eingangssignal. In diesem Fall wird kein Strom zwischen Eingangsleitung und Abschirmung fließen, und diese Kapazität trägt nicht zum Eingangswiderstand bei. Man könnte diesen Gedanken so verwirklichen, daß man als Eingangsstufe einen Kathodenfolger nimmt, dessen Kathode ein Signal zu einem anderen Kathodenfolger gibt, dessen Ausgangsspannung auf die Abschirmung geleitet

wird. Dieser Gedankengang wurde nicht verwirklicht, er dient nur zur Erläuterung des Prinzips der gebau-ten Eingangsstufe. Der Verstärkungsgrad von Kathoden-folgern ist aber doch merklich kleiner als "1". Deshalb würde so noch ein gewisser Potentialunterschied zwischen Eingangsleitung und Abschirmung bestehen bleiben, und damit wäre auch die Eingangskapazität nur teilweise unschädlich gemacht. Außerdem setzt sich die Eingangs- kapazität eines Kathodenfolgers aus 3 Anteilen zusammen:

$$(8) \quad C = C_{ga} + (1 - G) C_{gk} + C_{ge}$$

C_{ga} = Kapazität Gitter-Anode

C_{gk} = Kapazität Gitter-Kathode

C_{ge} = Kapazität Gitter-Erde

G = Verstärkungsfaktor des Kathodenfolgers, etwas kleiner als "1". Diese Kapazitäten beziehen sich auf Röhre 2 der Eingangsstufe. Man sieht, selbst ein G von genau "1" würde die Eingangskapazität nicht auf Null reduzieren. Es würde immer noch eine Kapazität von einigen pF übrigbleiben. Nun kann man die Kapazität Gitter-Anode in derselben Weise ausschalten wie die Kapazität C_{gk} , indem man die Anode wechsellspannungsmässig auf das- selbe Potential legt wie das Gitter. Bezeichnet man den Verstärkungsfaktor Gitter-Kathode mit G_1 und den von Gitter zur Anode mit G_2 , so ist die Eingangskapa- zität

$$(9) \quad C = (1 - G_2) C_{ga} + (1 - G_1) C_{gk} + C_{ge}$$

Die Realisierung dieser Ideen zeigt Schaltung Abb. 8. Die Kapazität Gitter-Abschirmung wird somit ein Teil der von C_{gk} . In dieser Schaltung ist C_{ge} sehr klein, weil das Gitter nur innerhalb der Röhre selbst unabgeschirmt ist. Es hat daher eine gewisse Kapazität gegen den Heiz- faden, die allerdings sehr klein ist. Die Anode der Ein- gangsröhre wird wechsellspannungsmässig durch einen Kathodenfolger, der mit ihr in Serie geschaltet ist,

auf einem Potential gehalten, das in Amplitude und Phase dem Eingangssignal praktisch gleich ist. Die Eingangsrohre mit den durch die gestrichelte Linie eingerahmten Teilen ist im Chassis isoliert und abgeschirmt aufgebaut. Diese Abschirmung ist mit der Abschirmung der Eingangsleitung verbunden und wird wechselfspannungsmässig durch die Kathode der Eingangsrohre gespeist. Die untere Rohre 3 1/2 12BZ7 wirkt wechselfstrommässig wie ein hoher Ohmscher Widerstand. Dieser hohe Widerstand ist wesentlich, damit G_1 und G_2 möglichst einen Wert nahe bei "1" annehmen. Die Stromversorgung der Eingangsstufe geschieht durch Batterien. Nun zeigen weitere Überlegungen [8], daß der Ausgangswiderstand einer solchen Stufe bei offenem Gitter nicht gleich der reziproken Steilheit der Rohre ist, sondern bedeutend größer. Dies erklärt sich dadurch, daß die Spannung der Kathode über die Kapazitäten C_{gk} , C_{ga} und den Widerstand R_g rückgekoppelt wird, und die Stufe daher nicht wie ein Kathodenfolger arbeitet. Mit steigender Frequenz verschwindet dieser Effekt, weil der Eingangswiderstand mit steigender Frequenz abnimmt. Ein hoher Ausgangswiderstand ist aber unerwünscht, da dieser die Empfindlichkeit der Abschirmung gegen Störspannungen erhöht. Um diesen Effekt auszuschalten, wurde die Eingangsstufe und das Eingangskabel mit einer zweiten Abschirmung umgeben, die wechselfspannungsmässig ebenfalls auf dem gleichen Potential wie die Eingangsleitung gehalten wurde. Die dazu nötige Wechselfspannung wurde dem Hauptverstärker, einem decade isolation amplifier von Keithley entnommen. Dieser Verstärker ist ein Breitbandverstärker mit einer Bandbreite von wahlweise 150 kHz und 1,7 MHz. Der maximale Verstärkungsfaktor beträgt 1000. Der Wave-Analyzer verstärkte das Signal selektiv und brachte es zur Anzeige. Die Größe des Eingangswiderstandes der Eingangsstufe wurde grob dadurch gemessen, daß von einem RC-Generator über einen hohen Widerstand ein Signal an den Eingang gegeben und Eingangs- und Aus-

gangsspannung verglichen wurde. Der Eingangswiderstand ergab sich bei 70 Hz zu rund 6 G Ohm .

Zur Erzeugung des Magnetfeldes diente ein Gleichstrommagnet der Firma Bruker AG.. Der Erregerstrom wurde von einem hochstabilisierten Netzgerät geliefert. Bei einer Spaltbreite von 40 mm betrug die Feldstärke 80000e.

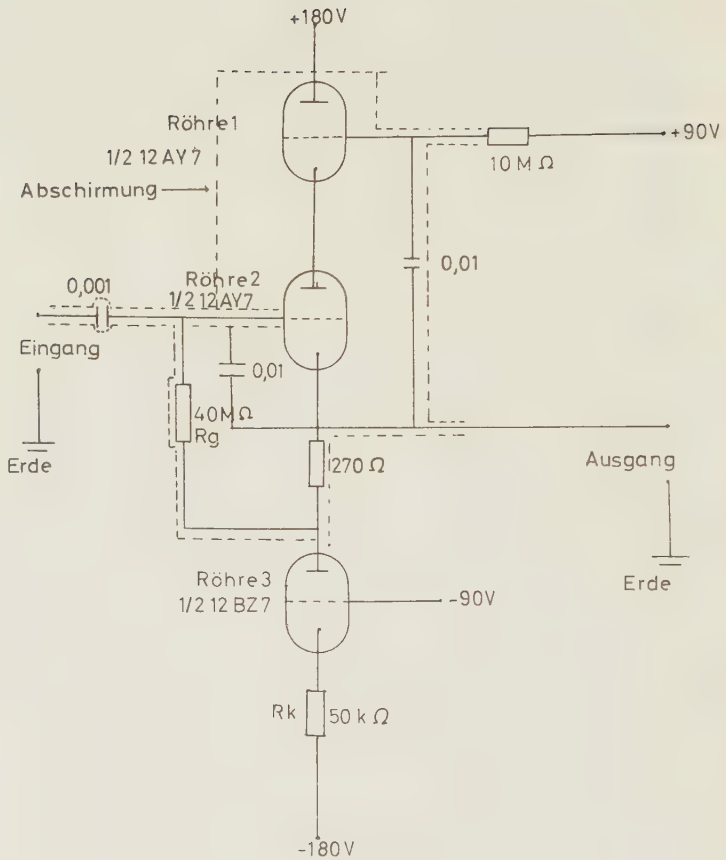


Abb. 8
Schaltbild der Eingangsstufe

2. Beschreibung der Wechselstrombrücke

Es war wünschenswert, auch den Wechselstromwiderstand der Proben zu messen, damit man eventuelle Fehler der Gleichstrommessungen, die durch Polarisationserscheinungen auftreten könnten, entdecken konnte. Es wurde also eine Wechselstrombrücke zur Messung hochohmiger Widerstände gebaut. Abb. 9 zeigt das Schaltbild. Da der Widerstand R_x erst über längere Zuleitungen an die Brücke angeschlossen werden konnte, war es notwendig, deren Kapazität gegeneinander durch getrennte abgeschirmte Zuleitungen auszuschalten. Anderenfalls lägen Ohmsche Widerstände von 10^8 bis 10^9 Ohm Kapazitäten von etwa 100 pF parallel, so daß sie nicht mehr messbar wären, denn der Widerstand dieser Kapazitäten ist viel kleiner als der Widerstand der Probe (vergl. Seite 18). Durch den Schalter S2 werden verschiedene Widerstände R_2 eingeschaltet, die verschiedene Messbereiche ergeben. Die Abgleichbedingungen lauten:

$$(10) \quad R_x \cdot C_x = R_2 \cdot C_2$$

$$(11) \quad R_x = \frac{R_3 \cdot R_2}{R_4}$$

Die variable Kapazität C_2 kompensiert die Kapazität C_x , die der Probe, durch den geometrischen Aufbau bedingt, parallel liegt, damit Gl. 10 erfüllt ist. Die Veränderung von R_3 realisiert die Bedingung (11). Der Abgleichvorgang geschieht folgendermassen: Durch S1 erdet man die Eingangsspannung. Man führt sie gleichzeitig den Horizontal-Ablenkplatten eines Oszillographen zu. Die am Ausgang auftretende Spannung wird über einen Verstärker (decade isolation amplifier) an die Vertikalplatten gelegt. Auf dem Schirm zeigt sich eine geneigte Ellipse. Durch Verändern von C_2 wird diese Ellipse zu einer Geraden, wenn die Phase der Ausgangsspannung der Brücke mit der Phase der Eingangsspannung übereinstimmt, d.h. Gl. (10) ist erfüllt. Ist dies erreicht, beseitigt man

R_2	Bereich
$10^6 \Omega$	$10^9 \dots 10^{10} \Omega$
$10^5 \Omega$	$10^8 \dots 10^9 \Omega$
$10^4 \Omega$	$10^7 \dots 10^8 \Omega$
$10^3 \Omega$	$10^6 \dots 10^7 \Omega$

$C_2 = 10 \times 100 \text{ pF} + 10 \times 1000 \text{ pF}$

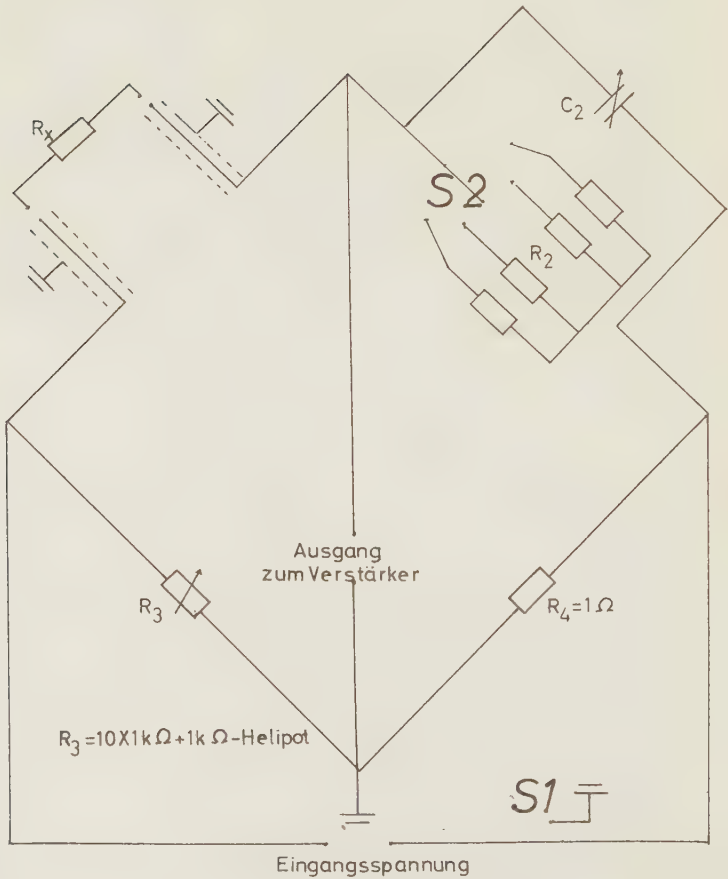


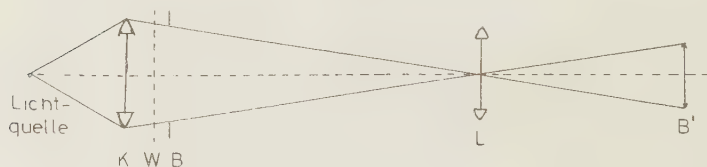
Abb. 9
Schaltbild der Wechselstrombrücke

die Erdung der Eingangsspannung durch Ausschalten von S1. Durch Verändern von R_3 erreicht man, daß die Ausgangsspannung einen minimalen Wert annimmt. Dies ist der Fall, wenn die Abgleichbedingung (11) erfüllt ist. Aus der Kenntnis der Größen R_3 , R_4 und R_2 , die Messwiderstände mit einer Genauigkeit von 1 % sind, läßt sich also R_x leicht berechnen. Es ist mit dieser Brücke möglich, Widerstände zwischen 10^6 und $5 \cdot 10^9$ Ohm mit einer Genauigkeit von etwa 5 % zu messen. Messungen von Widerständen zwischen $5 \cdot 10^9$ und 10^{10} Ohm waren um etwa 10 % fehlerhaft, wie aus Vergleichsmessungen mit einer Megohm-Brücke von Keithley hervorging.

3. Beschreibung der Belichtungsapparatur und der Probenhalterung

Es wurde eine Apparatur verwendet, die nach dem Beleuchtungsprinzip von Köhler aufgebaut war (Abb. 10). Als Lichtquelle dient eine Osram-Glühbirne für Projektoren von 200 Watt. Der Glühfaden dieser Lampe wird durch den Kondensor auf die Linse "L" abgebildet. In dem Strahlengang befindet sich ein Wärmefilter und eine Blende "B" von 22 x 45 mm. Diese Blende wird durch die Linse "L" in einer Entfernung von ungefähr 90 mm von der Linse zu einer gleichmässig beleuchteten Fläche "B'" von 15 x 30 mm abgebildet. Linsen und Lampe sind in einem Metallkasten montiert. In den Strahlengang können Filter geschoben werden.

Die Probe befindet sich in einem kleinen Messingkästchen und ist zwischen Messingklötzchen eingespannt, die auf einer Teflonunterlage montiert sind. An der Seite des Kästchens ist ein Stutzen mit einer Quarzscheibe als Fenster angebracht, das zur Belichtung der Probe dient. Die Blende im Strahlengang der Belichtungsapparatur wird auf die Probe abgebildet. Zur Herstellung eines guten Kontaktes werden die Elektroden der Proben mit Hydrokollag bestrichen.



- B = Blende
- W = Wärmefilter
- K = Kondensor
- B' = Bild der Blende

Abb. 10
Die Beleuchtungsapparatur

D. Messergebnisse

1. Hall-Effekt-Messungen an AgBr

Zunächst wurde versucht, den Hall-Effekt an unbelichteten AgBr-Proben zu messen. Dazu ist es notwendig, die Empfindlichkeit der Apparatur zu diskutieren. Die Empfindlichkeit einer Hall-Apparatur, mit der hochohmige Proben gemessen werden, ist im wesentlichen durch die begrenzte Möglichkeit der Kompensation der Restspannung bestimmt. Erstens sind die im Kompensator verwendeten Bauelemente (Widerstände, Kondensatoren) nicht in idealer Weise stabil, und zweitens neigen hochohmige Proben besonders zu Instabilitäten. Hierzu einige Angaben: Bei Verwendung von zwei gewöhnlichen 200 kOhm-Widerständen anstelle der AgBr-Probe betrug die nicht kompensierbare Restspannung ungefähr 10^{-5} Volt (Vergl. die Ausführungen in Kapitel "Beschreibung des Kompensators" Seite 15). Die Restspannung blieb in einem Zeitraum von ungefähr 5 min. innerhalb dieser Grenze. Diese Schwankungen waren auf Temperaturschwankungen zurückzuführen. Angelegt wurde eine Spannung von 10 Volt, 70 Hz. Bei Verwendung von 2 gewöhnlichen 100 MOhm-Widerständen anstelle der AgBr-Probe erhöhte sich die nicht kompensierbare Restspannung auf ungefähr $3 \cdot 10^{-5}$ Volt. Bei AgBr-Proben lag jedoch das günstige Ergebnis bei $5 \cdot 10^{-5}$ Volt, und auch das nur für die Dauer von ungefähr einer halben Minute. Diese Zeit reichte gerade aus, das Magnetfeld ein- und auszuschalten und am Instrument die Hall-Spannung abzulesen. Diese Ausführungen zeigen, daß die Empfindlichkeit der Apparatur praktisch allein durch die Stabilität der zu untersuchenden Proben begrenzt ist. Die geometrischen Dimensionen des Kristalls waren Länge $L=12,8$ mm, Breite $W = 5,4$ mm, Höhe $H = 5,3$ mm. Das Magnetfeld hatte eine Stärke von $8,2$ kG. Mit Formel (5) erhält man $= 0,475 \cdot V_H$ unter Berücksichtigung der Tatsache, daß

nur die halbe Hall-Spannung angezeigt wurde. An unbelichteten Proben konnte kein Hall-Effekt nachgewiesen werden, genauer gesagt, eine etwa vorhandene Hall-Spannung kleiner als $5 \cdot 10^{-5}$ Volt, d.h. $\theta < 2,4 \cdot 10^{-5}$. Das läßt darauf schließen, daß AgBr-Einkristalle in unbelichtetem Zustand nur einen geringen elektronischen Leitfähigkeitsanteil haben ($6; > 40,5\%$, siehe Seite 74). Daraufhin wurde der Hall-Effekt an AgBr bei Belichtung gemessen. In den Strahlengang wurden Graufilter der Firma Schott geschaltet, um die Abhängigkeit der Hall-Spannung von der Lichtstärke festzustellen.

Filter	Durchlässigkeit	Hall-Spannung	θ - Wert	Fehler
ohne	100 %	$2,1 \text{ mV} \pm 0,1 \pm 5\%$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	10 %
NG11,1mm	75 %	$1,1 \text{ mV} \pm 0,1 \pm 10\%$	$0,52 \cdot 10^{-3}$	15 %
NG11,2mm	60 %	$0,9 \text{ mV} \pm 0,1 \pm 10\%$	$0,43 \cdot 10^{-3}$	15 %
NG 4,1mm	35 %	$0,5 \text{ mV} \pm 0,1 \pm 20\%$	$0,24 \cdot 10^{-3}$	25 %
NG 4,2mm	10 %	$< 0,1 \text{ mV}$	$< 0,05 \cdot 10^{-3}$	

Bedingungen:

angelegte Spannung 10 Volt, 70 Hz
Magnetfeld 8,2 kG
Zimmertemperatur

Fehlerbetrachtung:

Es gilt: $\theta = \frac{V_H}{V_0} \cdot \frac{L}{W}$

L und W wurden mit einer Schiebelehre mit einer Genauigkeit von 0,1 mm, V_0 mit 1,5 % gemessen. Das ergibt einen relativen Fehler von

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{0,1}{12,8} \approx 1\% ; \quad \frac{\Delta W}{W} = \frac{0,1}{5} = 2\%$$

Daraus resultiert ein relativer maximaler Fehler

$$\frac{\Delta \theta}{\theta} = \frac{\Delta V_H}{V_H} + \frac{\Delta V_0}{V_0} + \frac{\Delta L}{L} + \frac{\Delta W}{W} = \frac{\Delta V_H}{V_H} + 1,5\% + 1\% + 2\% = \frac{\Delta V_H}{V_H} + 5\%$$

Es zeigte sich, daß die Proben unter Lichteinwirkung eine größere Inkonzanz aufwiesen als unbelichtet, was sich darin äußerte, daß sich die Restspannung nur sehr schlecht kompensieren ließ. Dies war offensichtlich

darauf zurückzuführen, daß sich die Probe unter Lichteinwirkung veränderte (vergl. die Ausführungen Seite 15). Diese Inkonstanz bewirkte, daß der relative Fehler der kleinen Hall-Spannungen recht groß war. Eine Abhängigkeit des Hall-Effektes von der Frequenz der angelegten Spannung trat nicht auf.

Ferner wurde festgestellt, daß auch bei Bestrahlung mit rotem Licht schon eine allerdings sehr kleine Hall-Spannung auftrat.

Filter	Wellenlänge der Kante	Hall-Spannung	Θ - Wert	Fehler
OG3	590 m μ	$0,4\text{mV} \pm 0,1 \pm 25\%$	$0,19 \cdot 10^{-3}$	30 %
RG1	610 m μ	$0,2\text{mV} \pm 0,1 \pm 50\%$	$0,095 \cdot 10^{-3}$	55 %
RG2	630 m μ	$< 0,1\text{mV}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$	

Die Proben veränderten sich durch die Lichteinwirkung. Die der Lichtquelle zugewandte Seite färbte sich etwas dunkel. Auch die Hall-Spannung nahm immer kleinere Werte an.

2. Hall-Effekt-Messungen an AgBr bei Aufdampfung von Silber

In den vorherigen Ausführungen wurde beschrieben, daß sich die Proben an der Oberfläche infolge der Licheinwirkung dunkel färbten. Besonders war die der Lichtquelle zugewandte Oberfläche davon betroffen. Mit einer Aufdampfapparatur von Balzers wurde auf die der Lichtquelle zugewandten Oberfläche der AgBr-Probe eine Silberschicht aufgedampft. Die Schichtdicke wurde von kleinen Dicken angefangen, so lange vergrößert, bis sie etwa die gleiche optische Dichte hatte wie eine Vergleichsprobe, die sich durch längeres Belichten dunkel gefärbt hatte. Es muß von vornherein bemerkt werden, daß beide Schichten durchaus nicht äquivalent waren. Die aufgedampfte Schicht konnte mit einem Lappchen ohne weiteres abgewischt werden, die der Vergleichsprobe war mit dem Kristall fest verbunden. Außerdem war das Verfahren der Schätzung natürlich ungenau. Besonders aus dem zuerst genannten Grunde ist es klar, daß man aus diesen Untersuchungen nur qualitative Ergebnisse erhalten kann. An einem AgBr-Einkristall wurde eine Hall-Spannung von 1,3mV gemessen. Die durch Inkonzanz nicht zu kompensierende Restspannung betrug ungefähr 0,1mV. Auf diese Probe wurde eine 300Å dicke Silberschicht aufgedampft. Die Aufdampflage ist mit einer Apparatur zur Messung dünner Schichten kombiniert, mit der die Schichtdicke gemessen wurde. Nunmehr zeigte die Probe eine erheblich höhere Inkonzanz in Bezug auf die Möglichkeit der Kompensation der Restspannung, so daß zunächst gar keine Hall-Messung möglich war. Nach einer gewissen Zeit wurde die Probe stabiler, und die Restspannung betrug nur noch 0,3mV. Die Messung sowohl im belichteten als auch unbelichteten Zustand ergab, daß eine etwa vorhandene Hall-Spannung kleiner als 0,3mV sein mußte. Dies Ergebnis bestätigt qualitativ die schon vorher getroffene Feststellung, daß Anwesenheit von Silber

die Hall-Spannung erheblich reduziert. Dies konnte auf die lichtabschwächende Wirkung der Silberschicht zurückzuführen sein, aber auch darauf, daß die Photoelektronen an den Silberatomen vermehrt rekombinieren oder an diesen adsorbiert werden. Zur Klärung dieser Frage wurde die Messung an einer anderen Probe wiederholt. Diese Probe wurde auf der gegenüberliegenden Seite mit einer $300 \text{ \AA}$ dicken Silberschicht bedampft, um den Einfluß der Lichtabsorption auszuschalten. Die Hall-Spannung betrug im unbedampften Zustand $1,5 \text{ mV}$. Nach der Bedampfung zeigte die zweite Probe in Bezug auf Inkonstanz dasselbe Verhalten wie die erste (Seite 30). Eine Hall-Spannung ließ sich ebenfalls nicht feststellen. Somit kann man sagen, daß Silber die Zahl der Photoelektronen stark herabsetzt. Eine verstärkte Lichtabsorption durch die Silberschicht ist wohl nur von sekundärem Einfluß. Danach wurde die Silberschicht mit einem Wattebausch entfernt. Dies gelang nicht vollständig. Es blieb eine dunkle Schicht zurück, die auf Reste und auf durch die Lichteinwirkung neugebildetes Silber zurückzuführen war. Nun zeigte die Probe eine Hall-Spannung von ungefähr 1 mV bei Belichtung gegenüber $1,5 \text{ mV}$ im unbedampften Zustand. Mehrere Male wurde versucht, an Proben, die vorher einer längeren Belichtung ausgesetzt oder mit Silber bedampft worden waren, eine Hall-Spannung ohne Belichtung nachzuweisen. Diese Versuche verliefen stets negativ. Es ist also nicht möglich, in einer AgBr-Probe durch vorherige Belichtung oder Bedampfung einen nachwirkenden elektronischen Leitfähigkeitsanteil hervorzurufen. Es konnte auch unmittelbar nach einer Belichtung, sobald die Probe wieder eine ausreichende Stabilität erreicht hatte, die zur Durchführung einer Hall-Effekt-Messung notwendig war, keine Hall-Spannung gemessen werden.

3. Versuch einer Messung der Diffusion von Ag in Silberbromid

Im Zusammenhang mit den Versuchen "Bedampfung Silber auf Silberbromid" entstand die Frage, ob atomares Silber in den AgBr-Einkristall hineindiffundieren kann. Folgendes Meßverfahren wurde gewählt: Ein AgBr-Kristall wurde mit einer Mikrowaage möglichst genau gewogen und danach mit Silber bedampft. Danach wurde diese Probe bei verschiedenen Temperaturen unter reinster Stickstoffatmosphäre gelagert. Nach mehreren Tagen wurde das Silber durch Salpetersäure gelöst und die Probe wieder gewogen. Wenn Silber in den Kristall hineindiffundiert war, mußte der AgBr-Kristall schwerer geworden sein. Im Blindversuch wurde sichergestellt, daß bei der Behandlung mit Salpetersäure keine Gewichtsveränderung des Kristalls stattfand. Es zeigte sich, daß der Kristall wieder sein vorheriges Gewicht innerhalb der Fehlergrenze ($\pm 2 \cdot 10^{-5}$ g) hatte. Eine meßbare Diffusion hatte demnach nicht stattgefunden. Eine Probe mit einer Oberfläche von $0,5 \times 1,3 \text{ cm}^2$ wurde mit 4000 Å bedampft und unter reinster Stickstoffatmosphäre 6 Tage lang auf einer Temperatur von ungefähr 400°C , also kurz unterhalb des Schmelzpunktes von AgBr, gehalten. Danach zeigte die Wägung, daß eine etwaige Gewichtsänderung des Kristalls kleiner als $2 \cdot 10^{-5}$ g war. Die Aufdampfanlage ist mit einer Apparatur zur Messung dünner Schichten kombiniert, mit der die Schichtdicken gemessen wurden. Aus der Dicke der aufgedampften Schicht und der Gewichts Differenz vor und nach dem Bedampfen ergab sich die Dichte der Ag-Schicht zu ungefähr 10 g/cm^3 .

4. Beobachtung der Silberabscheidung bei AgBr-Einkristallen durch Stromfluß

Die Hall-Messungen lieferten das Ergebnis, daß AgBr-Einkristalle bei Zimmertemperatur Ionenleiter sind. Der Stromtransport erfolgt also allein durch Ag-Ionen, da die Br-Ionen wegen ihres großen Durchmessers zu unbeweglich sind. Beim Anlegen eines Feldes müßten sich daher die Ag-Ionen auf die Kathode zu bewegen, sich dort entladen und als Silber abscheiden. Dies wurde auch in mehreren Versuchen nachgewiesen. Anfangs floß durch die Probe ein Strom, der dem normalen Leitwert von AgBr entsprach. Nach einer gewissen Zeit nahm der Strom unter großen Schwankungen zu und erreichte schließlich, wenn er nicht durch einen vorgeschalteten Widerstand begrenzt wurde, eine Stärke von 1 bis 2 A. Nach dem Stromdurchgang zeigte sich auf der Seite der Kathode ein oder mehrere kleine dunkle Flecken, von denen dunkle Adern ausgingen bis zur Anode, wo sich diese Adern zu großen dunklen Flecken erweiterten. Diese Adern zogen sich bei Einkristallen nur über die Oberfläche hinweg, was auch als Beweis für das Vorliegen eines Einkristalls anzusehen ist, bei polykristallinem Material durch die Probe hindurch. Es hatte also eine elektrolytische Zersetzung des Materials stattgefunden. Offenbar begann der Abscheidungsprozeß zunächst an der Kathode an einer besonders günstigen Kontaktstelle und setzte sich in das Material hinein fort. Die Kathode ist dabei gewissermaßen in den Kristall hineingewachsen. Dabei war der Wachstumsprozeß der Adern von Zeit zu Zeit mehr oder weniger gestört, so daß sich große Schwankungen im Stromfluß ergaben. In der Nähe der Anode war dann die Feldstärke zwischen der Anode und der hineingewachsenen Kathode auf Grund der Spitzenwirkung besonders stark, so daß vermehrte Abscheidung stattfand. So ist es zu erklären, daß sich an der Anode besonders viel Silber abschied. Nachdem sich die Silberader voll ausgebildet hatte, dürfte der größte Teil des Stromes als Elektronenstrom geflossen sein. Der Nachweis, daß es sich dabei um Silber handelte, wurde chemisch

geführt. Das Silber wurde in Salpetersäure gelöst. Bei Zugabe von HCl trat eine Trübung auf. Dies war auf die Bildung von AgCl zurückzuführen. Als Elektroden wurden Silber, Messing oder Hydrokollag verwendet. Es zeigten sich dabei keine Unterschiede in Bezug auf die Silberabscheidung. Die Versuche wurden mit verschiedenen Stromstärken und verschiedenen Zeit durchgeführt. Die längste Zeit betrug dabei 19 Tage bei einer Stromstärke von 9 A.

5. Hall-Effekt-Messungen an AgCl

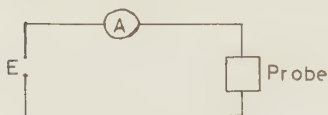
In analoger Weise wie an AgBr wurde der Hall-Effekt an AgCl-Einkristallen gemessen. Es wurden in Abhängigkeit von der Intensität der Belichtung folgende Werte gemessen:

Filter	Durchlässigkeit	Hall-Spannung	Θ -Wert	Fehler
ohne	100 %	$0,9\text{mV} \pm 0,1 \pm 10\%$	$0,43 \cdot 10^{-3}$	15 %
NG11,1mm	75 %	$0,4\text{mV} \pm 0,1 \pm 25\%$	$0,19 \cdot 10^{-3}$	30 %
NG11,2mm	60 %	$0,25\text{mV} \pm 0,1 \pm 40\%$	$0,12 \cdot 10^{-3}$	45 %
NG 4,1mm	35 %	$< 0,1\text{mV}$	$< 0,05 \cdot 10^{-3}$	

Bei Belichtung mit rotem Licht zeigten die AgCl-Proben keinen Hall-Effekt. Wie AgBr wies auch AgCl in unbelichtetem Zustand keinen Hall-Effekt auf. Die Betrachtungen über den Fehler der Messungen sind dieselben wie bei AgBr

6. Verlauf der Leitfähigkeit von AgBr-Kristallen bei Belichtung

Der Verlauf der Leitfähigkeit von AgBr-Kristallen bei Belichtung wurde in folgender Schaltung gemessen:



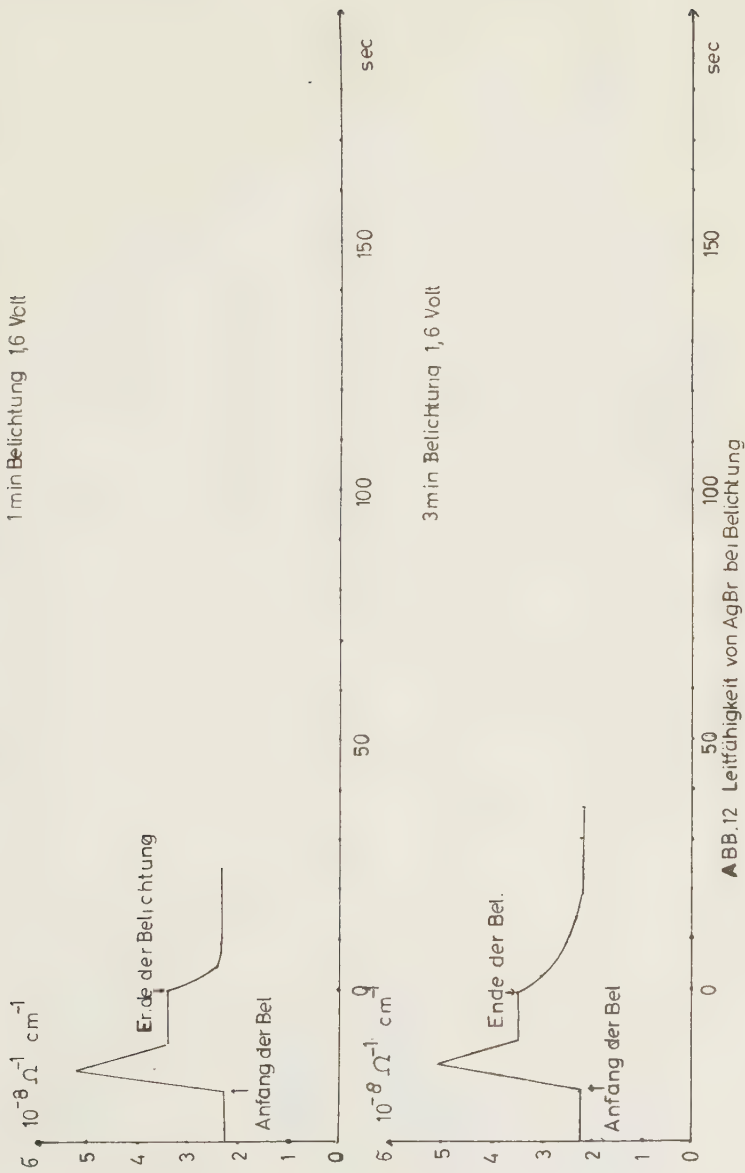
E = Spannungsquelle

A = Amperemeter

Abb. 11

Schaltschema der Leitfähigkeitsmessungen

Als Spannungsquelle diente eine Anodenbatterie. Der Strom, der durch die Probe floß, wurde mit einem micro-microammeter der Firma Keithley gemessen. Aus Strom, Spannung und den geometrischen Daten der Proben wurde die elektrische Leitfähigkeit auf Grund des Ohmschen Gesetzes ermittelt. Die Probendimensionen betrugen 5 x 2 x 10 mm. Unmittelbar nach Einschaltung der Lichtquelle trat ein Spitzenwert des Stromes auf, der einem Spitzenwert der Leitfähigkeit entsprach (Abb. 12 bis 20, Seite 37 bis 45). Während der Belichtung blieb der Strom konstant. Beim Betrachten des Verlaufs des Leitwertes in den Abb. 12 bis 20 ist zu beachten, daß der Zeitmasstab der Abszisse vom Zeitpunkt des Ausschaltens der Belichtung an aufgetragen ist. Nach Beendigung des Belichtungsvorganges sank der Leitwert wieder auf den ursprünglichen Wert ab. Die Erreichung des Anfangswertes erfolgte umso langsamer, je länger die vorausgegangene Belichtungszeit war. Bei höherer angelegter Spannung, d.h. bei höherer Feldstärke, wurde der Ausgangsleitwert erst nach längerer Zeit wieder erreicht, wie besonders deutlich ein Vergleich der Kurven bei 1,6 Volt (Abb. 12 bis 14, Seite 37 bis 39) und 9,6 Volt (Abb. 18 bis 20, Seite 43 bis 45) zeigt. Die Messungen wurden mit der Wechselstrombrücke überprüft. Es ergaben sich innerhalb der Fehlergrenze keine Abweichungen von den Gleichstromwerten. Eine Abhängigkeit von der Messfrequenz trat ebenfalls nicht auf. Die Abb. 21 bis 28, S. 46 bis 53, zeigen den Verlauf der Leitfähigkeit von AgBr bei



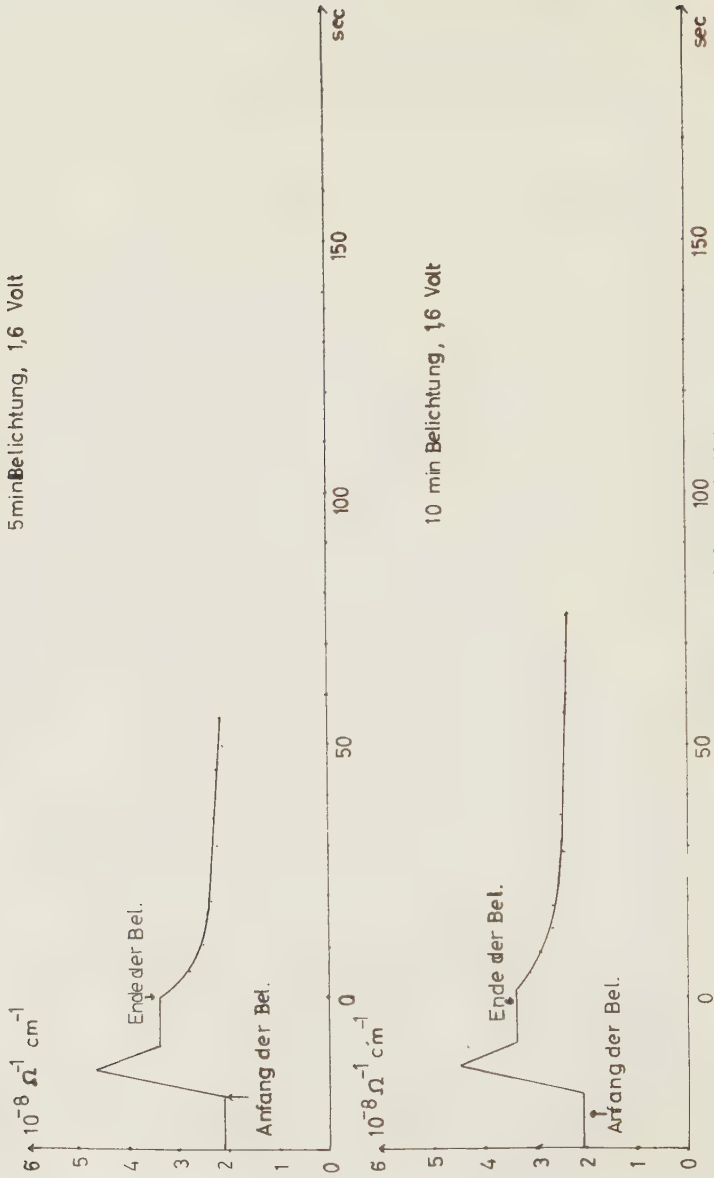


Abb.13 Leitfähigkeit von AgBr bei Belichtung

15 min Belichtung, 1,6 Volt

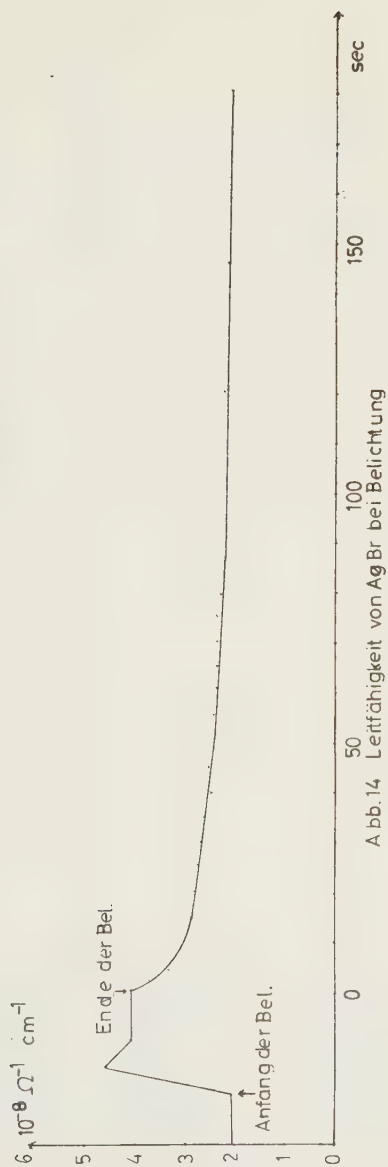


Abb. 14 Leitfähigkeit von AgBr bei Belichtung

1min Belichtung, 4,8 Volt



3min Belichtung, 4,8 Volt

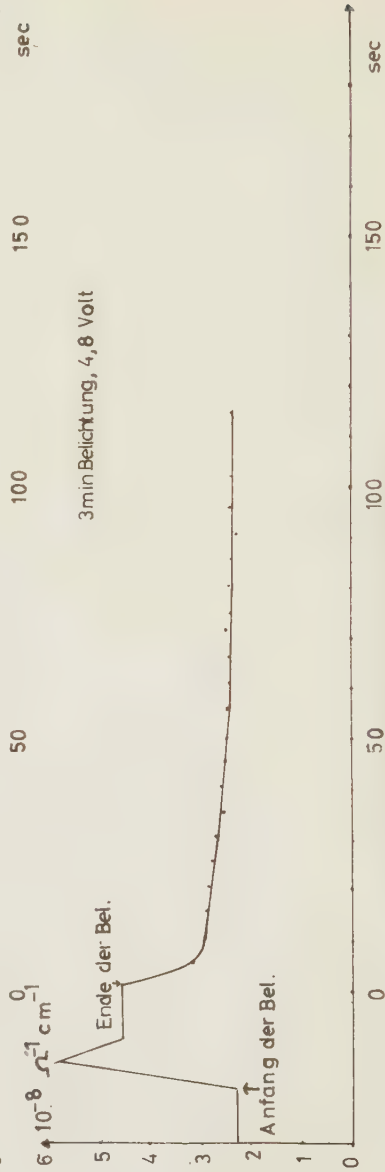
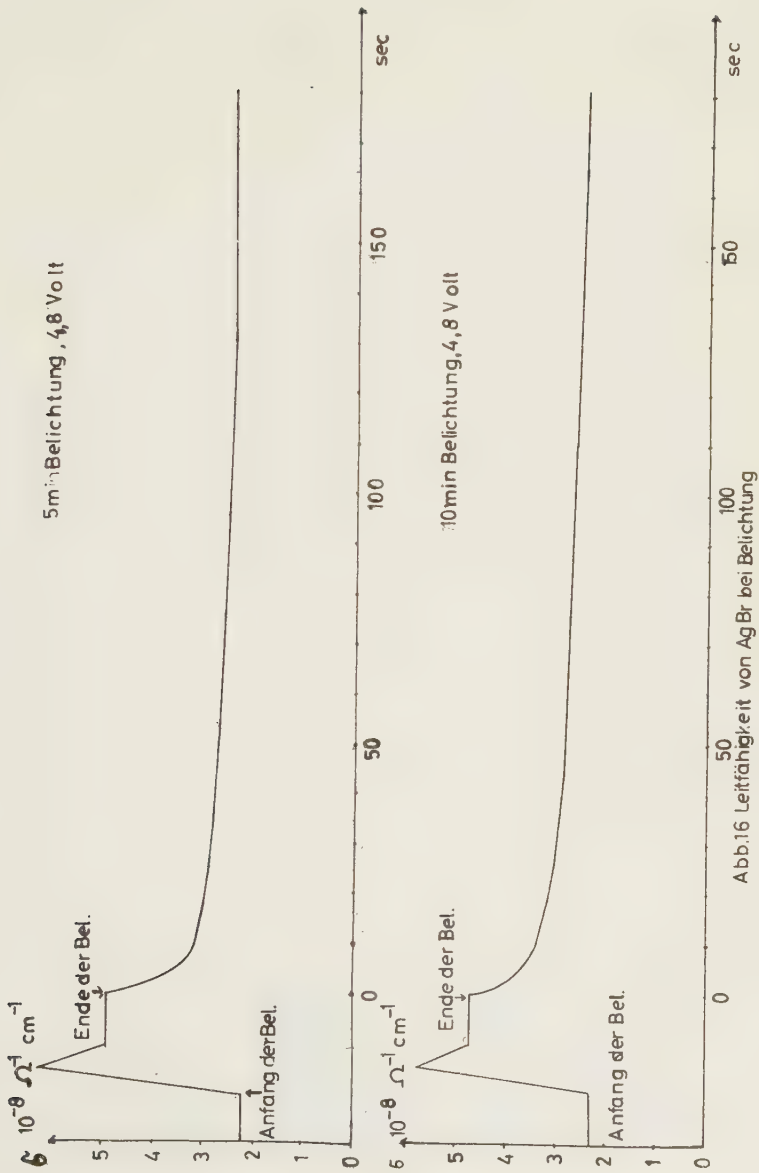


Abb.15 Leitfähigkeit von AgBr bei Belichtung



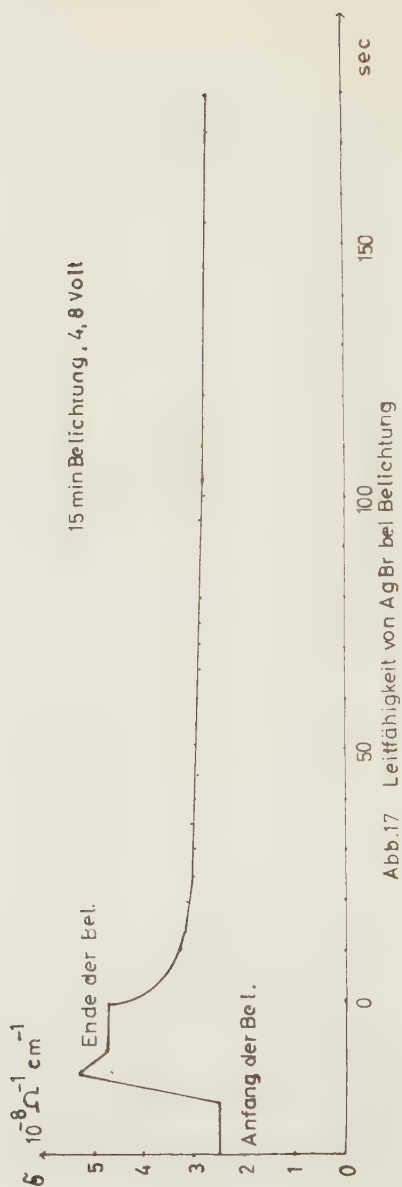
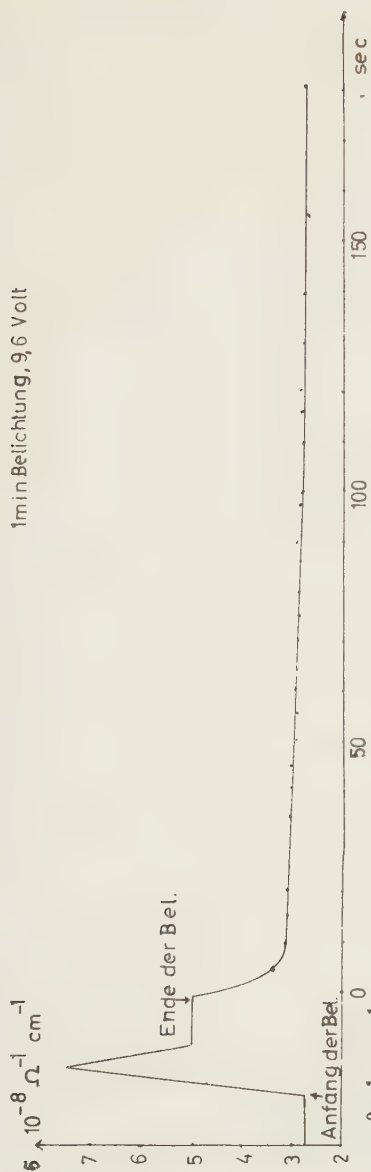


Abb. 17 Leitfähigkeit von AgBr bei Belichtung

1 min Belichtung, 9,6 Volt



3 min Belichtung, 9,6 Volt

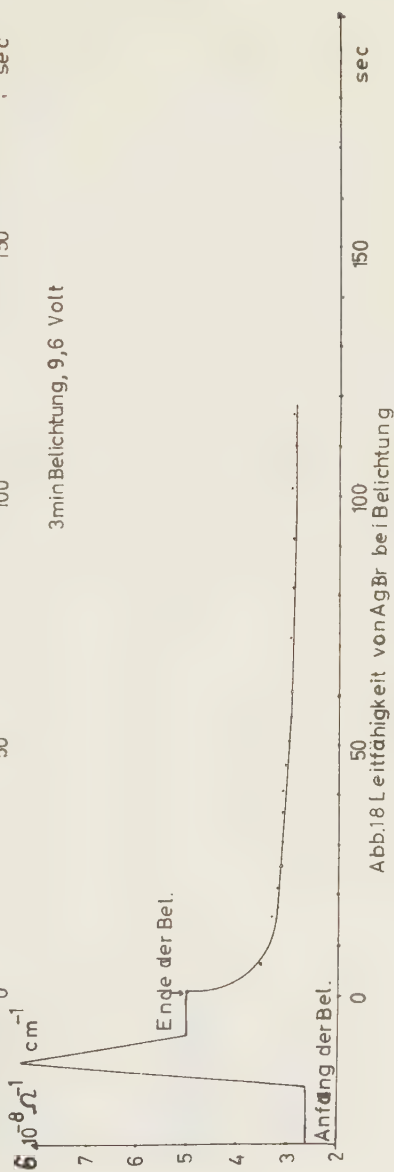


Abb. 18 Leitfähigkeit von AgBr bei Belichtung



Abb. 19 Leitfähigkeit von AgBr bei Belichtung



Abb. 20 Leitfähigkeit von AgBr bei Belichtung

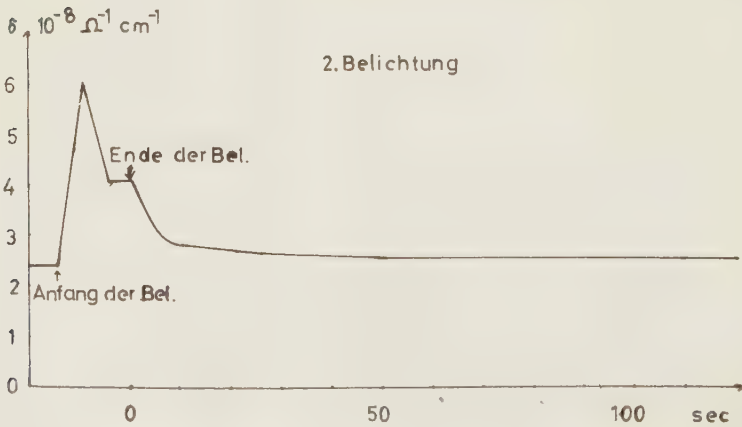
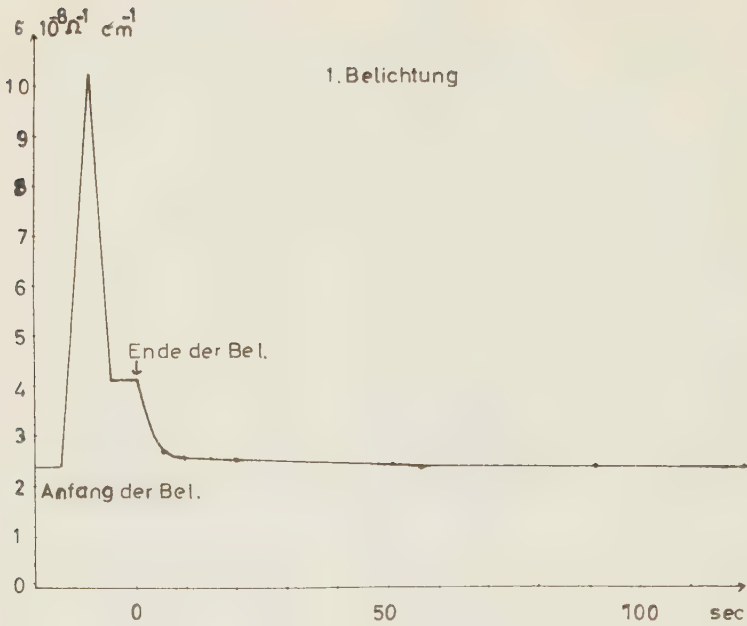


Abb. 21 Belichtungsserie Ag Br, 1,6 Volt, Belichtungszeit 1 min

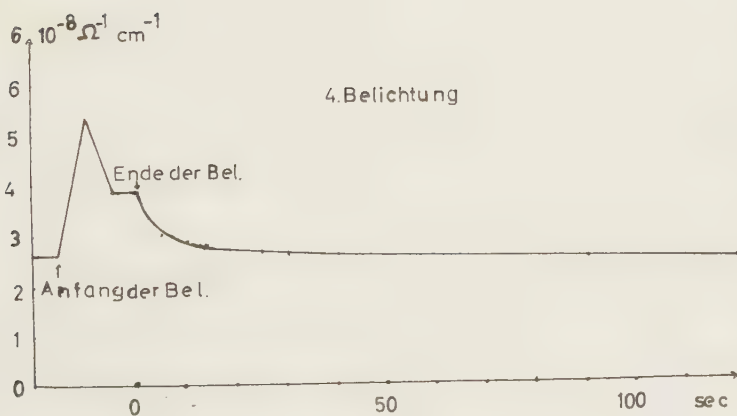
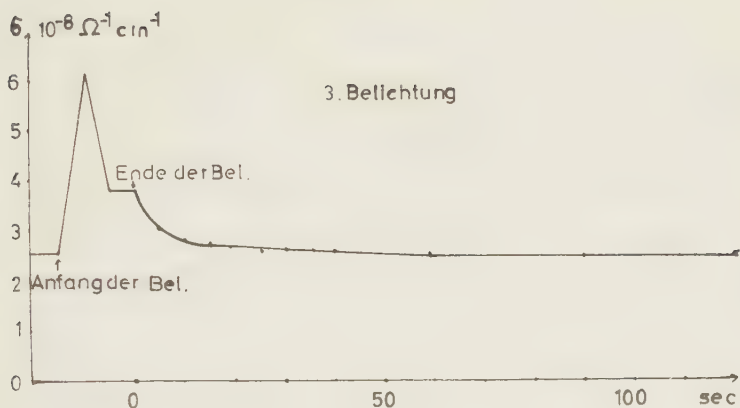


Abb.22 Belichtungsserie AgBr, 1,6 Volt, Belichtungszeit 1min

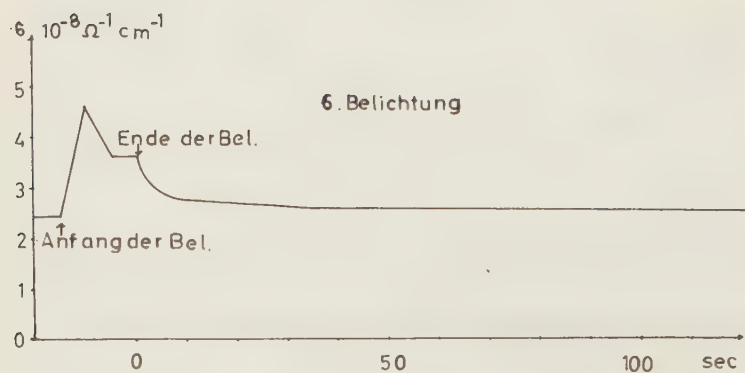
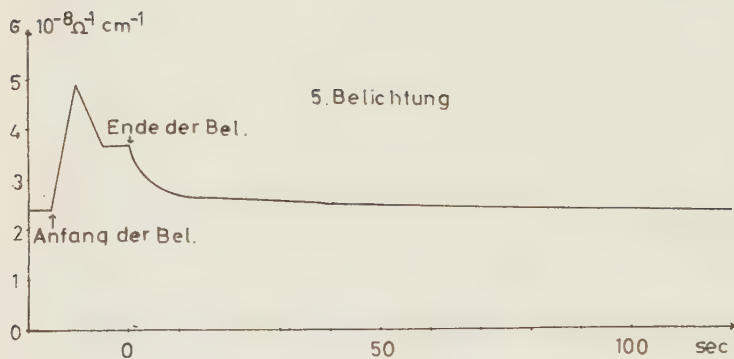


Abb. 23 Belichtungsserie AgBr, 16 Volt, Belichtungszeit 1 min

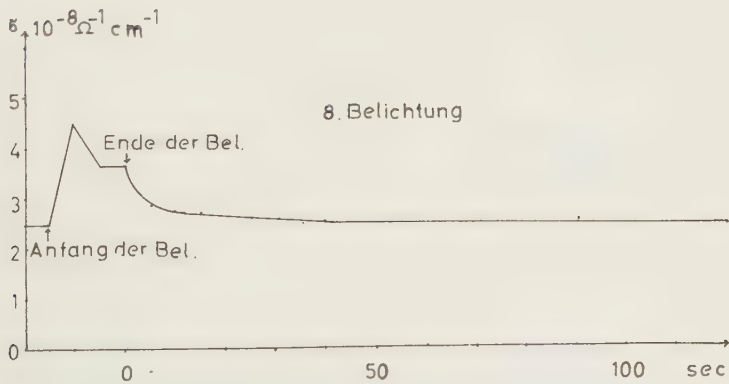
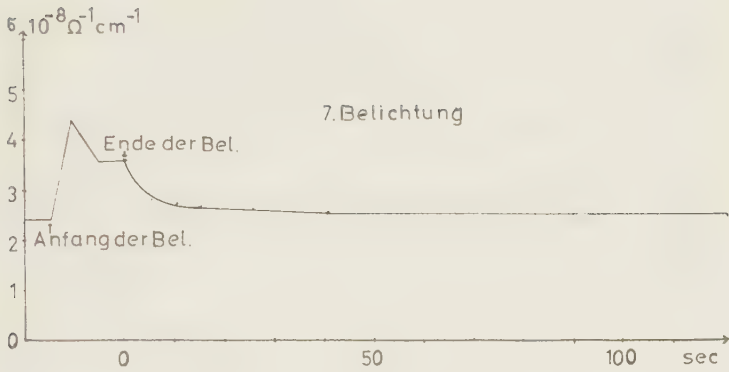


Abb. 24 Belichtungsserie AgBr, 1,6 Volt, Belichtungszeit 1 min

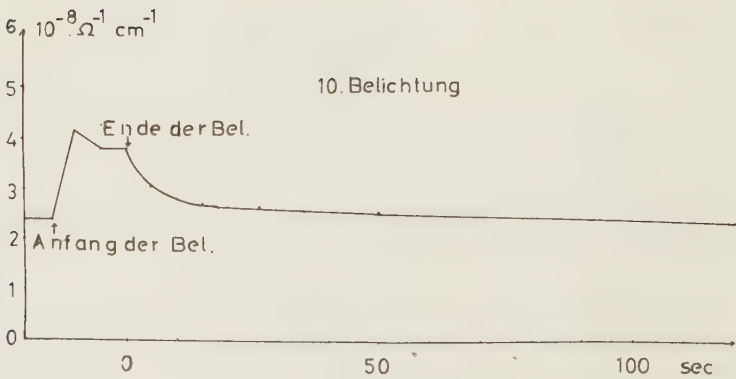
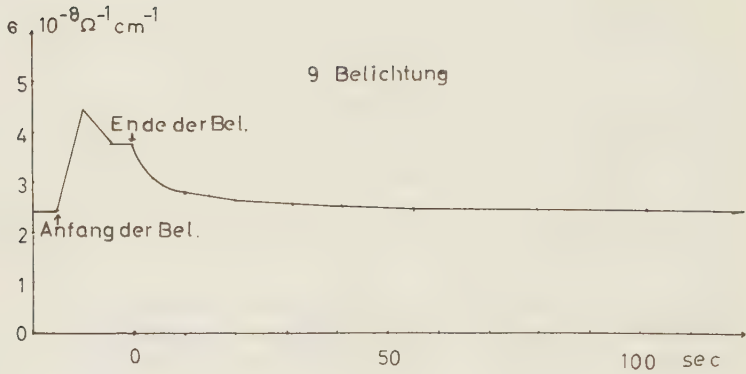


Abb25Belichtungsserie AgBr, 1,6 Volt, Belichtungszeit 1min

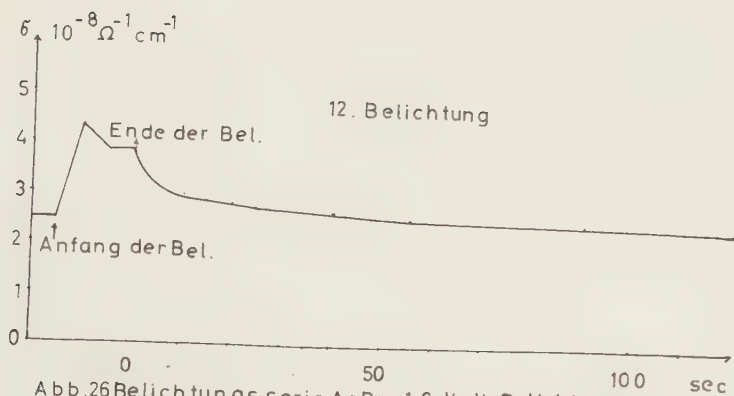
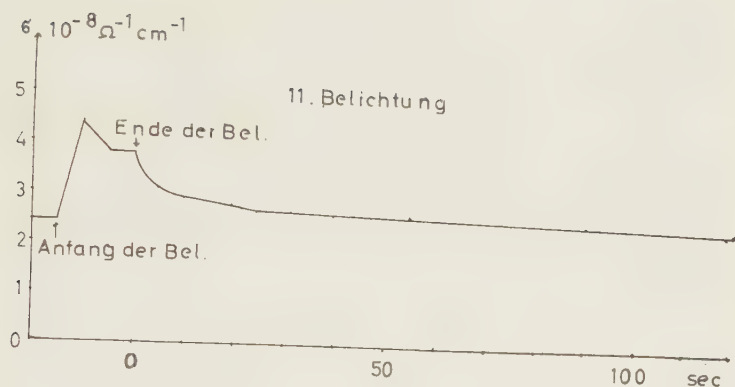


Abb. 26 Belichtungs serie AgBr, 1,6 Volt, Belichtungszeit 1 min

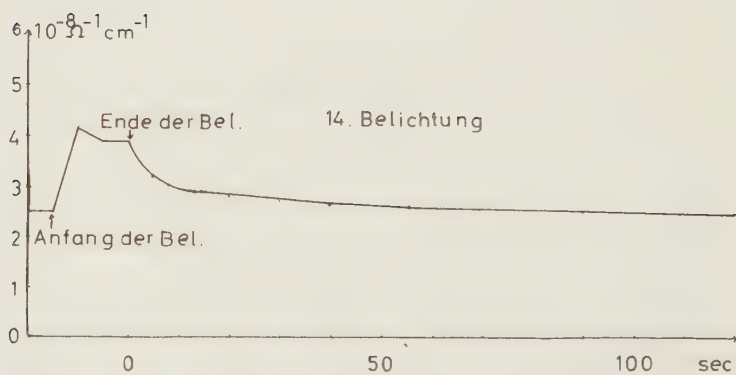
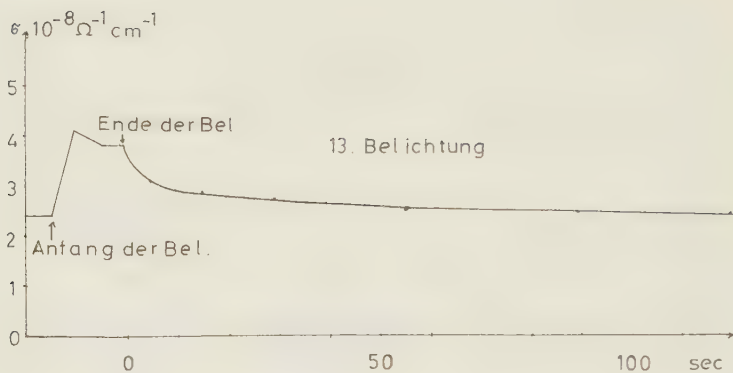


Abb. 27 Belichtungsserie Ag Br, 1,6 Volt, Belichtungszeit 1 min

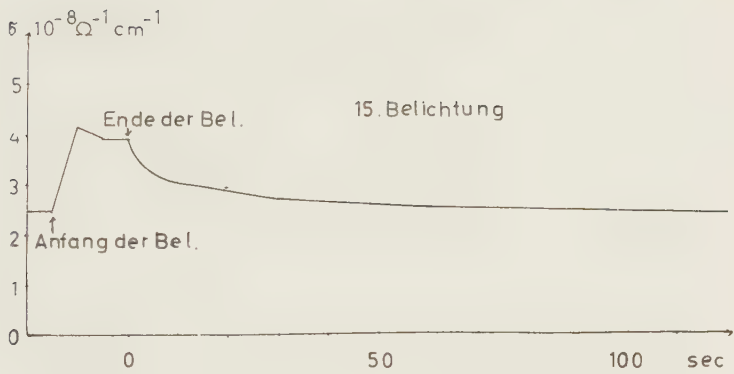


Abb. 28 Belichtungsserie AgBr, 1,6 Volt, Belichtungszeit 1min

15 aufeinanderfolgenden Belichtungen. Es wurde jeweils eine Minute belichtet und während der Belichtungspause von 2 min. der Verlauf der Leitfähigkeit gemessen. Es trat jedesmal am Anfang der Belichtung ein Maximum der Photoleitfähigkeit auf. Dieses Maximum wurde im Laufe der Belichtungsserie immer kleiner. Der konstante Wert der Photoleitfähigkeit blieb innerhalb der Grenzen $3,7$ bis $4,1 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ reproduzierbar. Der Wert der Dunkelleitfähigkeit wurde während der Belichtungspause von 2 min. immer wieder erreicht.

7. Verlauf der Leitfähigkeit von AgCl-Kristallen bei Belichtung

Auf dieselbe Weise wurde der Verlauf der Leitfähigkeit bei AgCl-Kristallen gemessen (Abb. 29 bis 37, S. 56 bis 64). Nach dem Einschalten der Belichtung stieg die Leitfähigkeit auf einen höheren Wert, ohne vorher einen Spitzenwert durchlaufen zu haben. Nach Abschaltung des Lichtes erreichte die Leitfähigkeit nicht wieder den Anfangswert, sondern blieb auf einem höheren Wert praktisch konstant. Bei den nächsten Belichtungen wiederholte sich dieser Vorgang. Beim Übergang zu einer höheren Spannung wurde der Ausgangswert nach Belichtung zunächst wieder erreicht (Kurven 4,8 V, 1 min. und 3 min. Belichtung, Abb. 32, Seite 59) oder fast wieder erreicht (Kurven 9,6 V, 1 min. und 3 min. Belichtung, Abb. 35, Seite 62), bei längeren Belichtungszeiten stellte sich hingegen wieder ein höherer Wert ein. Ein Zusammenhang zwischen Belichtungszeit bzw. angelegter Spannung und Dauer des Abfalls der Leitfähigkeit ist nicht vorhanden. Bestrahlt man den Kristall mit Rotlicht, so tritt ein deutlicher Abbau der Zusatzleitfähigkeit auf (Abb. 38, Seite 65). Die Leitfähigkeit erreichte allerdings nicht wieder den Ausgangswert. Die Abb. 39 bis 46, Seite 66 bis 73, zeigen den Verlauf der Leitfähigkeit von AgCl bei 15 aufeinanderfolgenden Belichtungen. Wie bei AgBr dauerte die Belichtung 1 min. und die Pause zwischen den Belichtungen 2 min.. Während der Pause erreichte die Dunkelleitfähigkeit nicht wieder den Anfangswert, sondern blieb auf einem höheren Wert konstant. Dies wiederholte sich bei jeder Belichtung. Ein Ende des Zunahmeprozesses der Dunkelleitfähigkeit während der Belichtungspausen trat nicht ein.

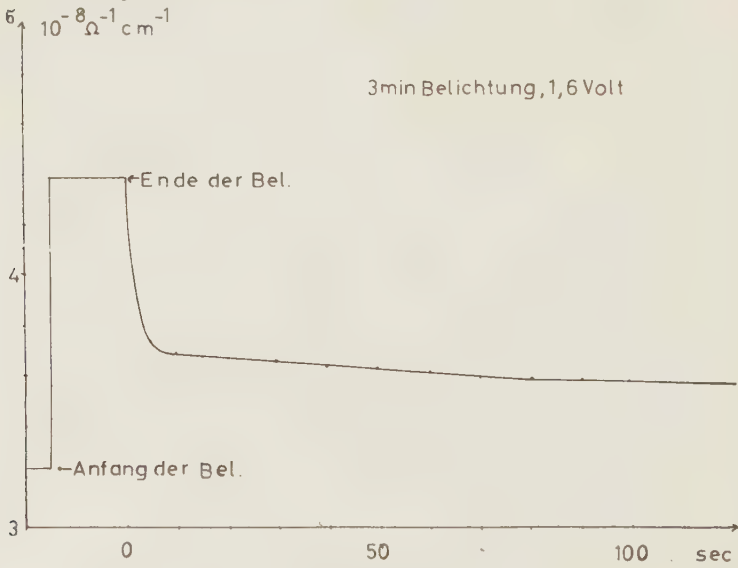
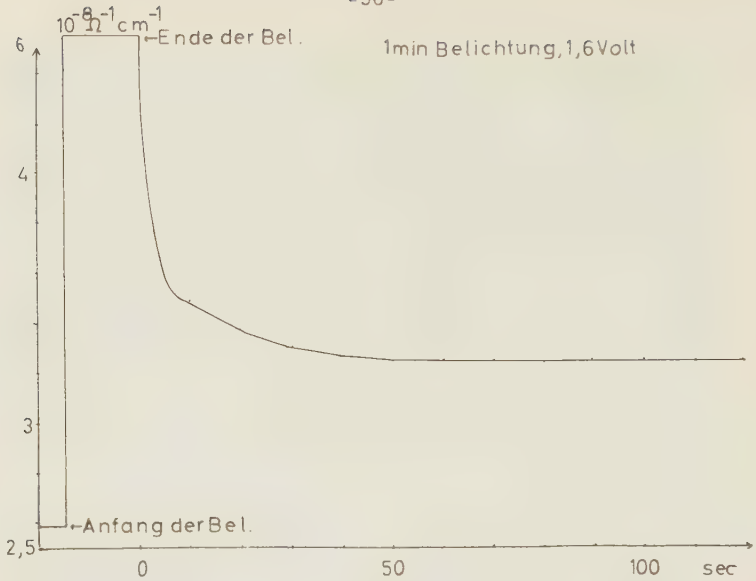


Abb. 29 Leitfähigkeit von AgCl bei Belichtung

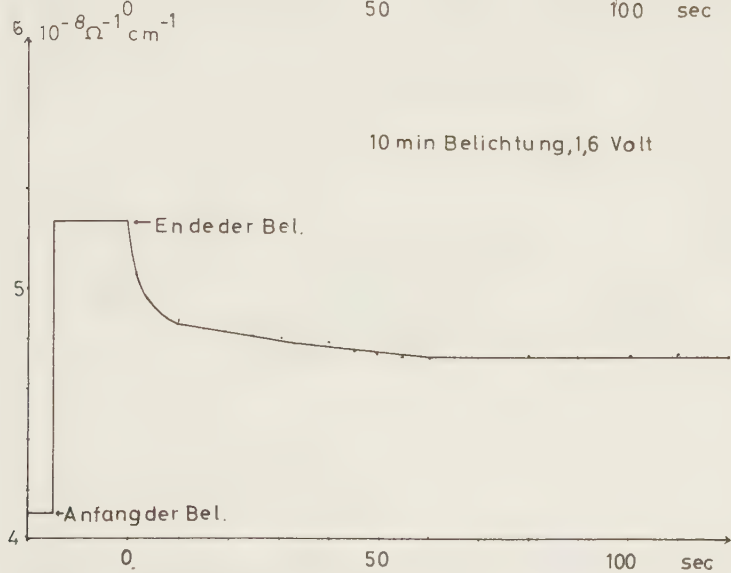
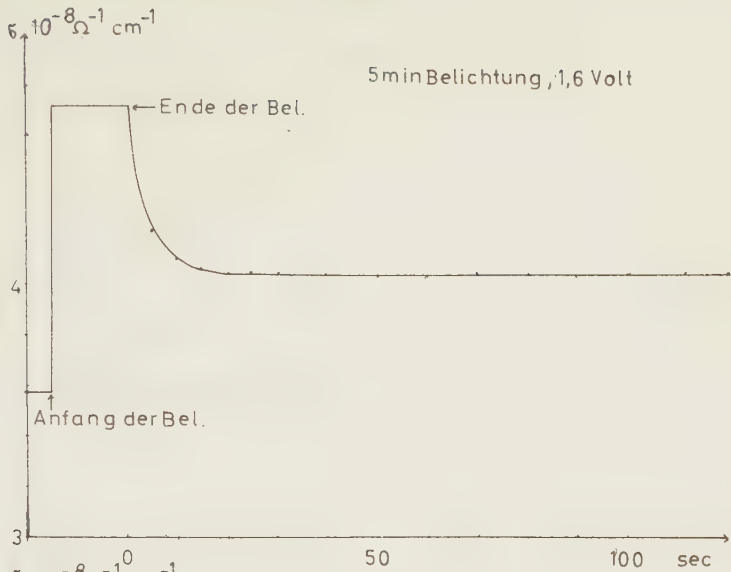


Abb. 30 Leitfähigkeit von AgCl bei Belichtung

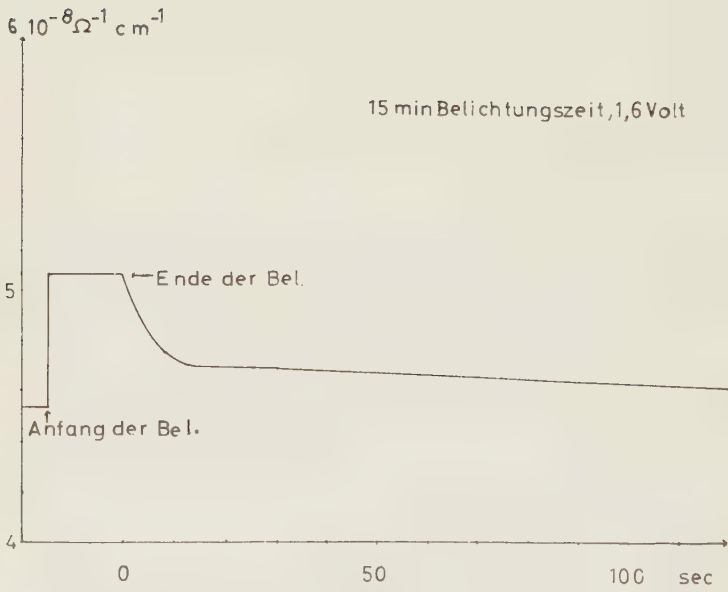


Abb. 31 Leitfähigkeit von AgCl bei Belichtung

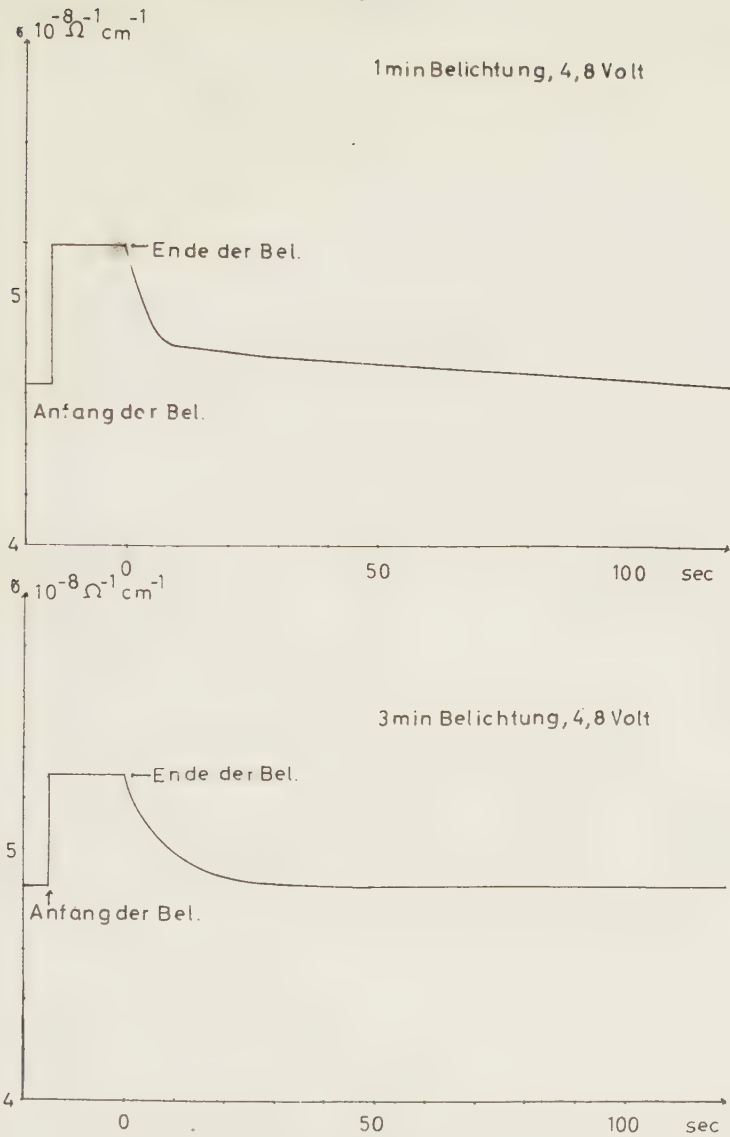


Abb.32 Leitfähigkeit von AgCl bei Belichtung

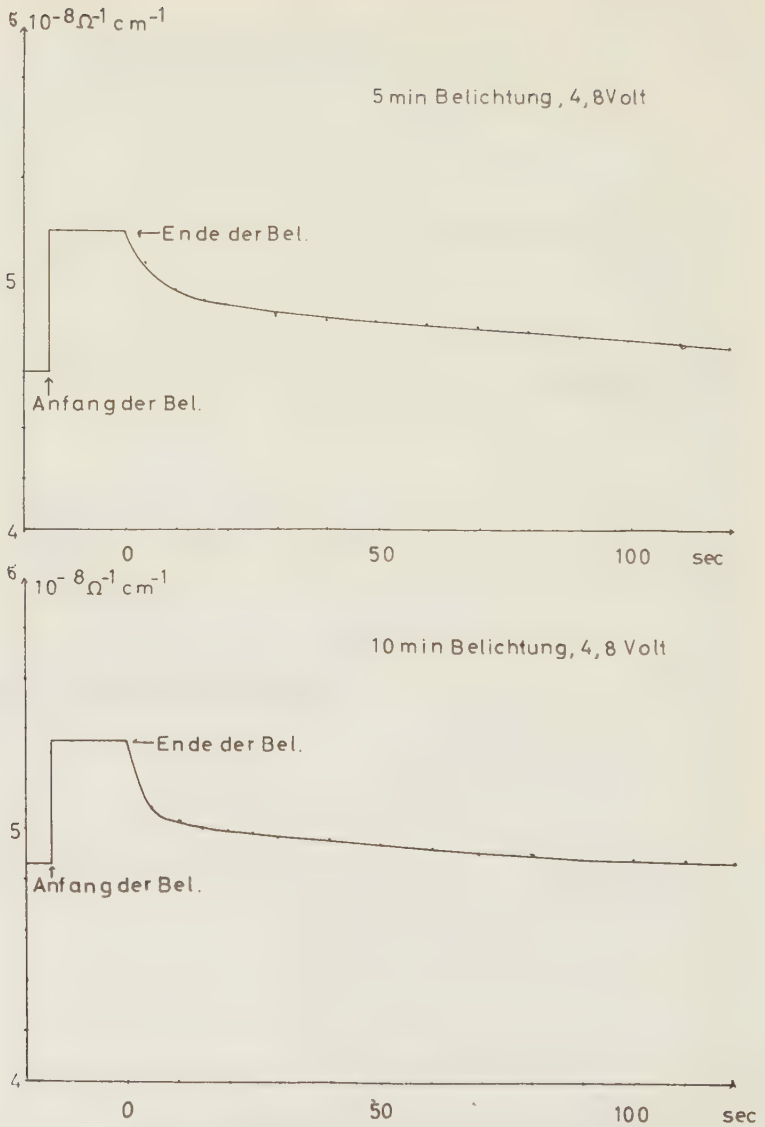


Abb. 33 Leitfähigkeit von AgCl bei Belichtung

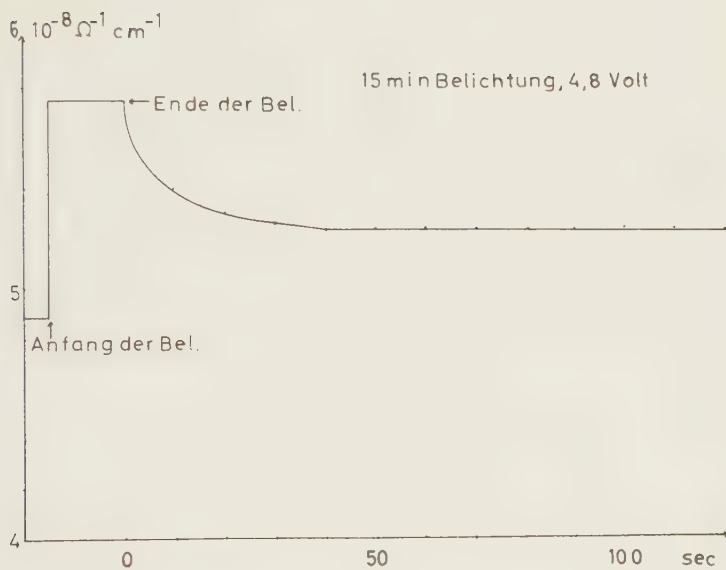


Abb. 34 Leitfähigkeit von AgCl bei Belichtung

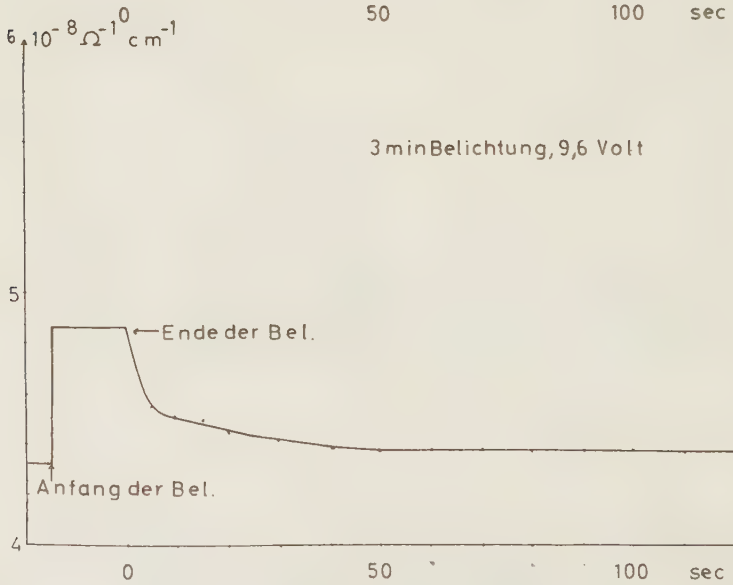
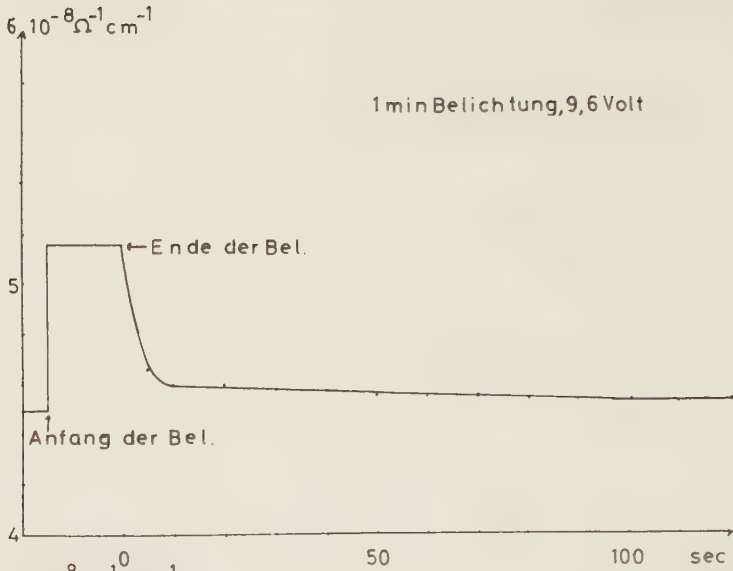


Abb. 35 Leitfähigkeit von AgCl bei Belichtung

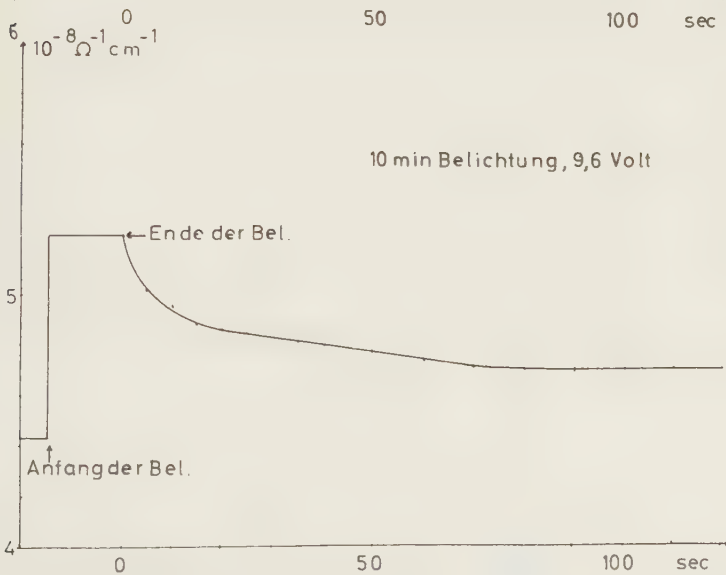
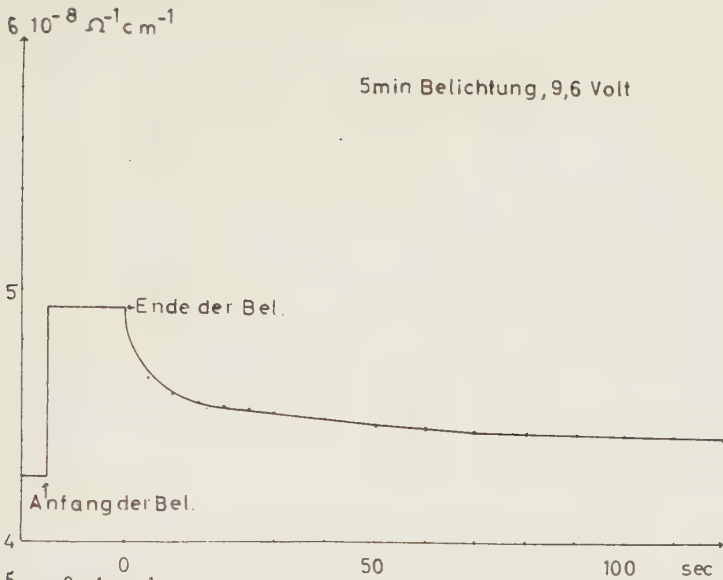


Abb.36 Leitfähigkeit von AgCl bei Belichtung

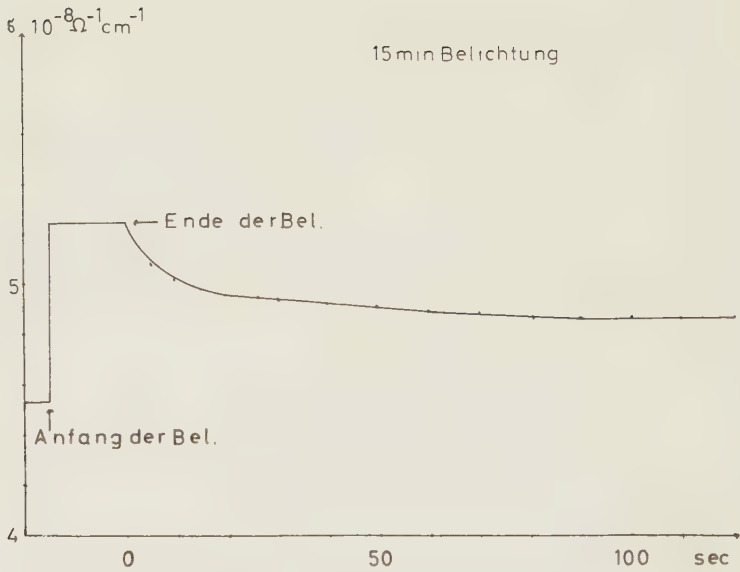


Abb. 37 Leitfähigkeit von AgCl bei Belichtung



Abb. 38 Leitfähigkeit von AgCl bei Rotlichtbelichtung

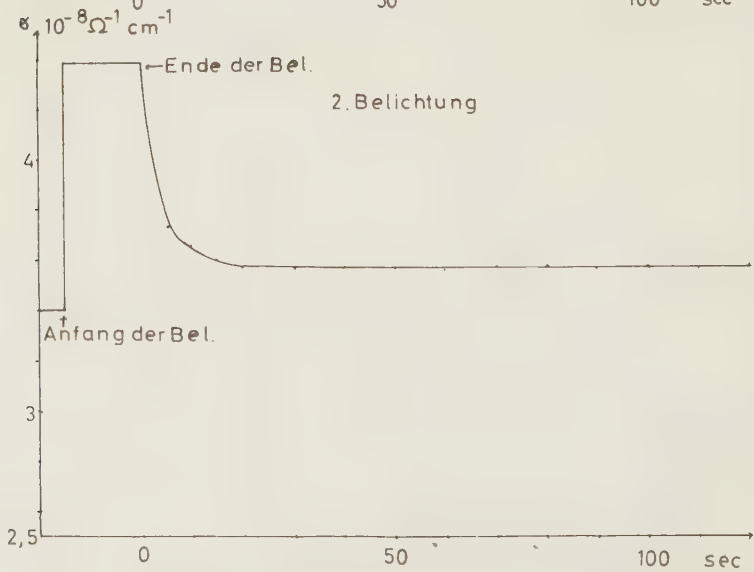
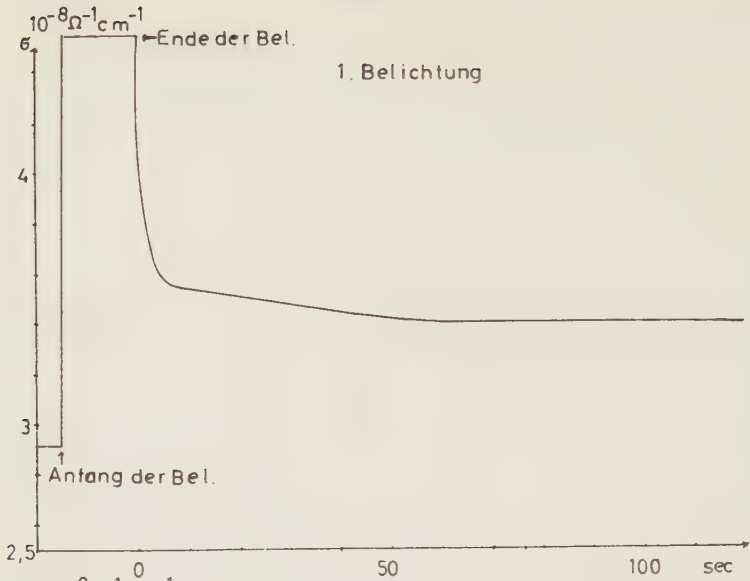


Abb.39 Belichtungsserie AgCl, 1,6 Volt, Belichtungszeit 1 min

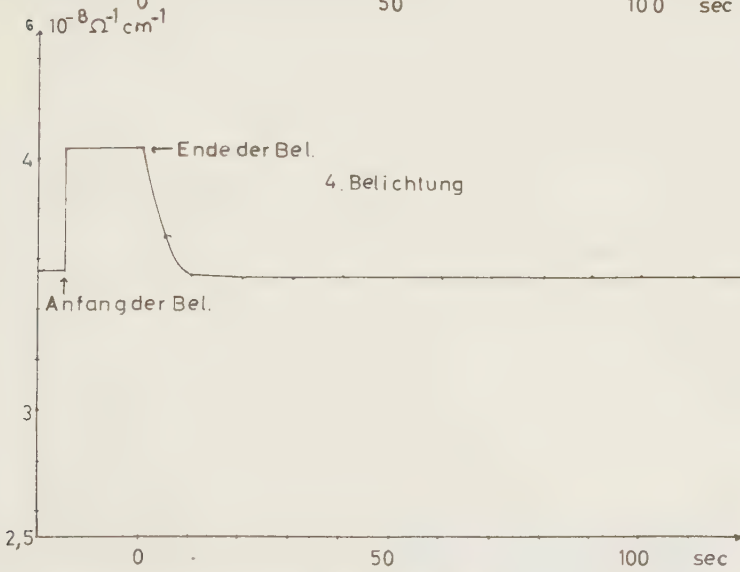
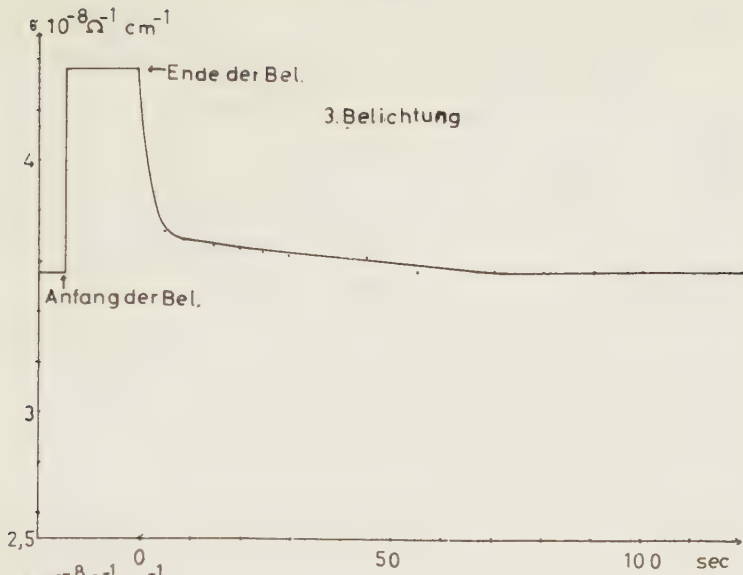


Abb.40 Belichtungsserie AgCl , 1,6 Volt, Belichtungszeit 1 min

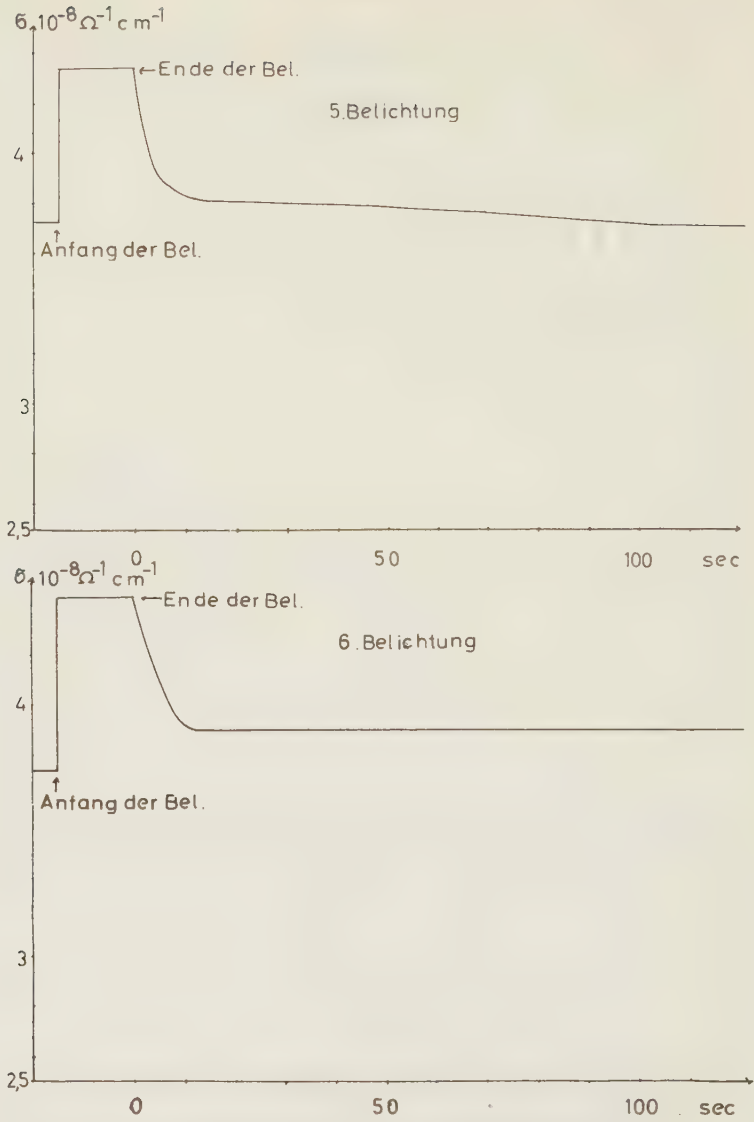


Abb.41 Belichtungsserie AgCl, 1,6 Volt, Belichtungszeit 1 min

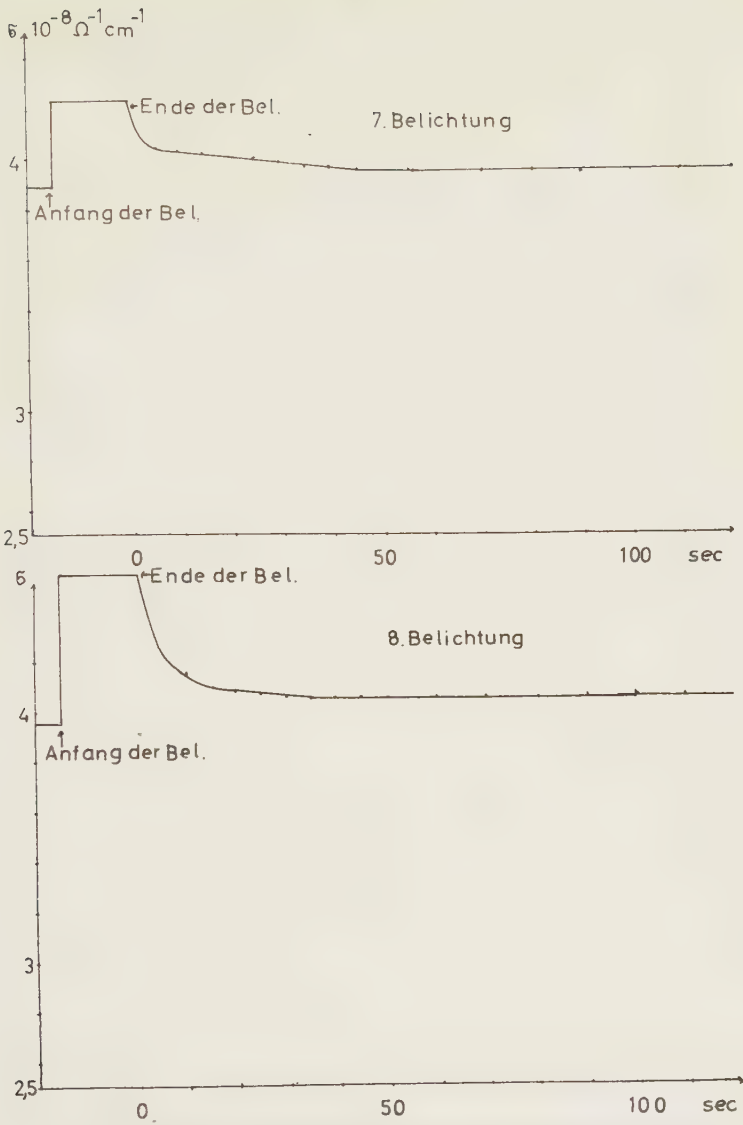


Abb. 42 Belichtungsserie AgCl, 1,6 Volt, Belichtungszeit 1 min

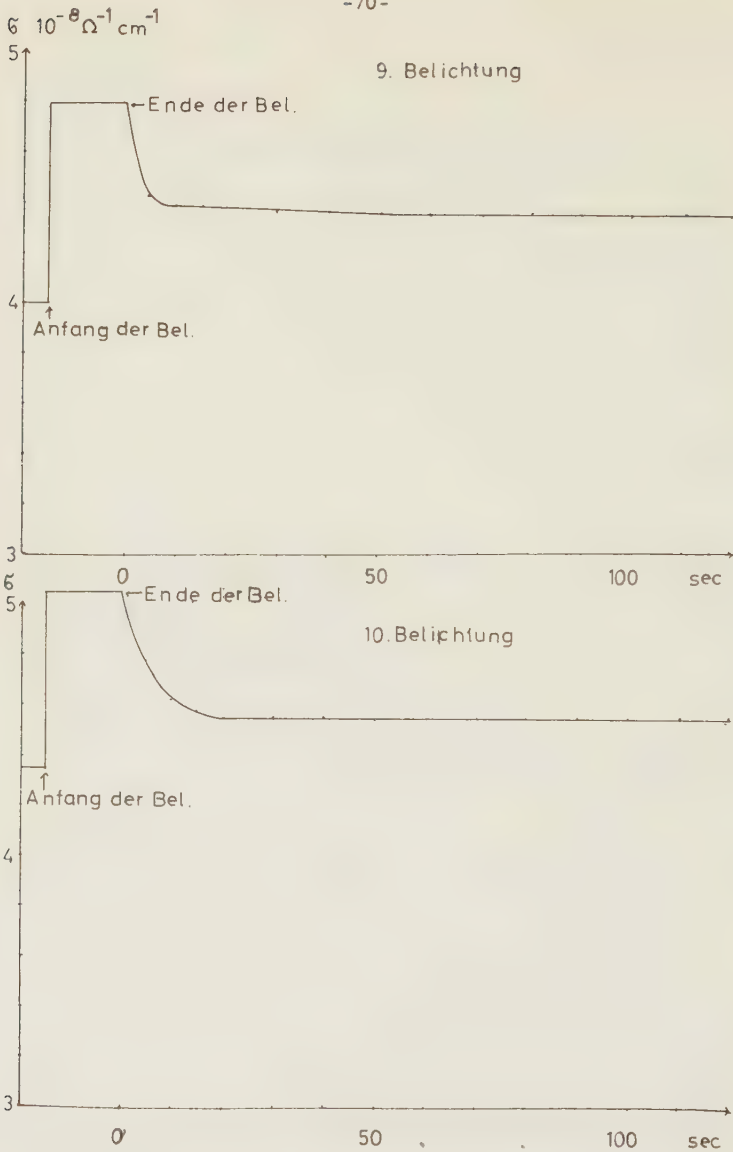


Abb 43 Belichtungsserie AgCl, 1,6 Volt, Belichtungszeit 1 min

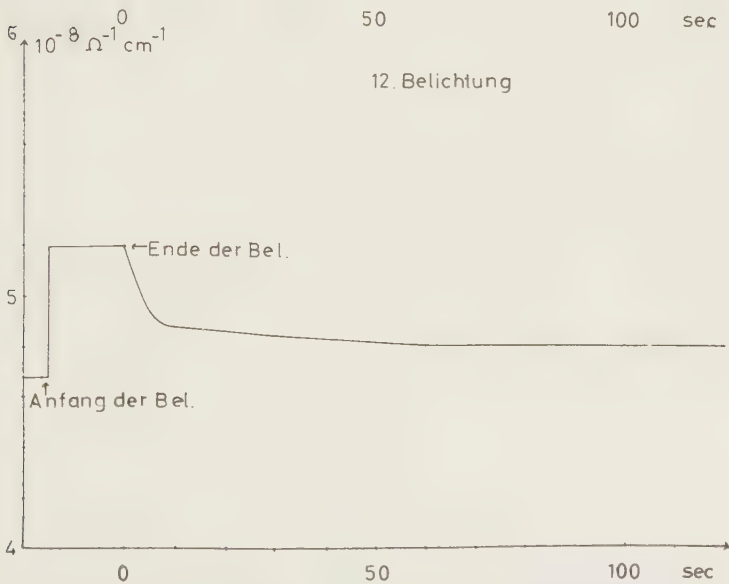
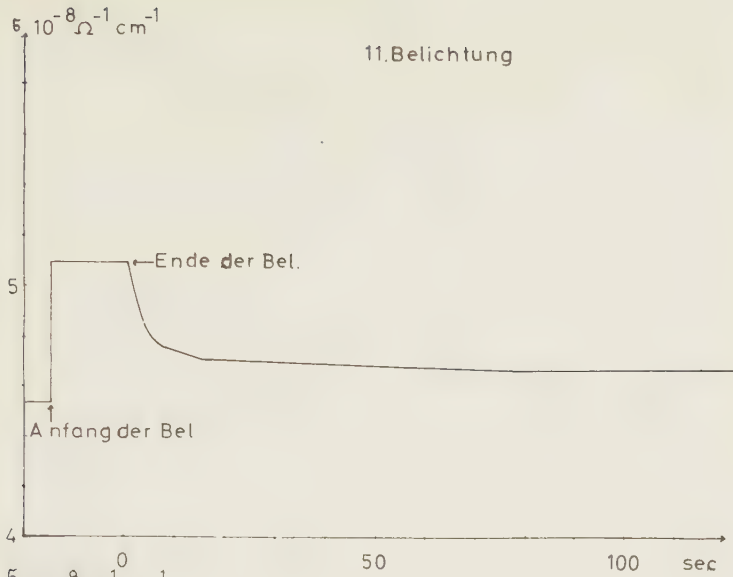


Abb.44 Belichtungsserie AgCl, 1,6 Volt, Belichtungszeit 1 min

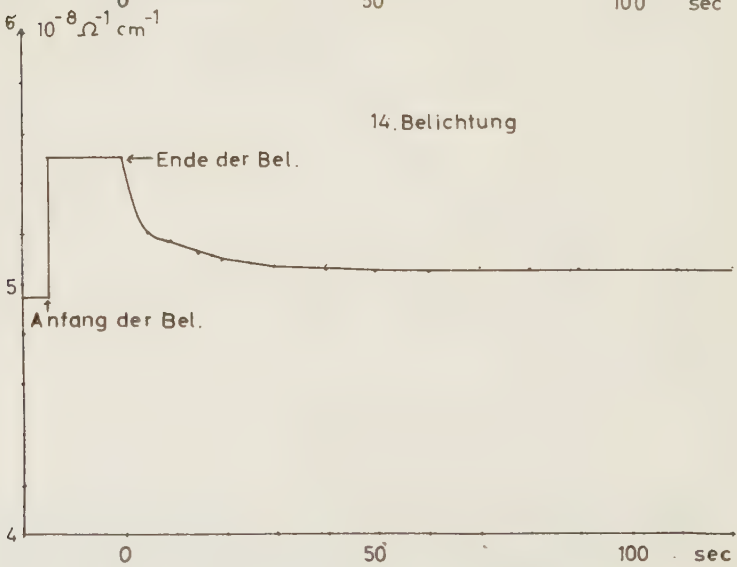
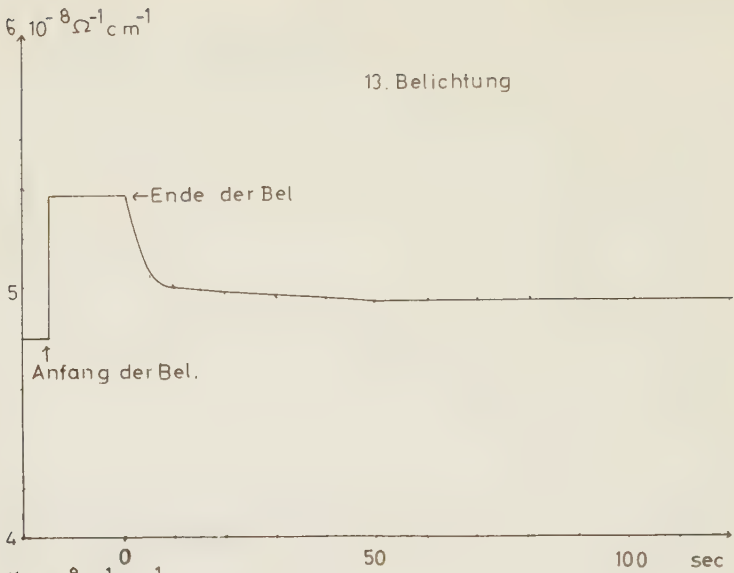


Abb. 45 Belichtungserie AgCl, 1,6 Volt, Belichtungszeit 1min

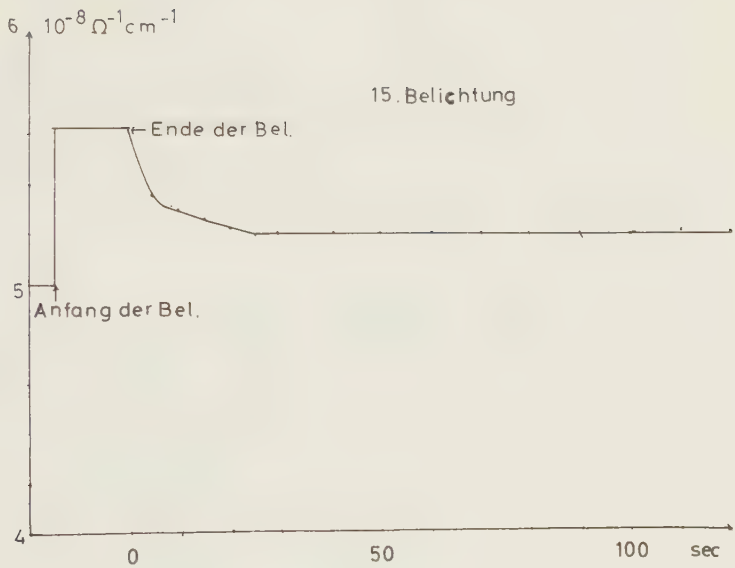


Abb. 46 Belichtungserie Ag Cl, 1,6 Volt, Belichtungszeit 1 min

E. Interpretation der Messergebnisse

1. Folgerungen aus den Hall-Effekt-Messungen an AgBr

Da ohne Belichtung kein Hall-Effekt beobachtet werden konnte, muß geschlossen werden, daß AgBr-Einkristalle zum überwiegenden Teil Ionenleiter sind. Aus den Messungen kann man abschätzen, in welchem Masse die Ionenleitung mindestens überwiegt. Aus (7) folgt:

$$(12) \quad \left(1 + \frac{\delta_i}{\delta_e}\right) = \frac{\Theta_n}{\Theta_0}$$

Aus den Betrachtungen über die Empfindlichkeit des Nachweises von Hall-Spannungen folgt, daß ein Θ_0 von $2,4 \cdot 10^{-5}$ noch hätte nachgewiesen werden können. Daher kann man schreiben:

$$(13) \quad \left(1 + \frac{\delta_i}{\delta_e}\right) > \frac{\Theta_n}{2,4 \cdot 10^{-5}}$$

Die Leitfähigkeit stieg durch Belichten nur etwa um 20 bis 30 %. Daraus läßt sich schließen, daß die Leitfähigkeit der Proben selbst bei Belichtung noch zu einem beträchtlichen Teil Ionenleitfähigkeit ist. Bei überwiegender Elektronenleitung wäre ein stärkerer Anstieg der Leitfähigkeit zu erwarten. Daher kann man sagen, daß Θ_n , der Hall-Winkel bei völlig fehlender Ionenleitung, größer ist als der größte gemessene Θ - Wert. Der größte gemessene Θ - Wert ist aber der bei maximaler Belichtung gemessene, also $1,0 \cdot 10^{-3}$. Man kann also weiter schreiben:

$$(14) \quad \left(1 + \frac{\delta_i}{\delta_e}\right) > \frac{\Theta_n}{2,4 \cdot 10^{-5}} > \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{2,4 \cdot 10^{-5}} = 41,5$$

Diese Abschätzung ergibt, daß $\delta_i > \delta_e \cdot 40,5$.

Die Stromleitung kann in der Weise vor sich gehen, daß auf Zwischengitterplätzen befindliche Ionen auf die nächsten benachbarten Zwischengitterplätze wandern, oder daß ein Ag-Ion auf einem Zwischengitterplatz ein benachbartes Ag-Ion auf Gitterplatz verdrängt, so daß letzteres auf den nächsten Zwischengitterplatz springt. Auch kann ein Ag-

Ion auf Gitterplatz in eine benachbarte Leerstelle springen. Die Leerstelle wandert in diesem Fall. Schließlich kann ein Ion auf Zwischengitterplatz in eine Leerstelle springen. Aus den Hall- und Leitfähigkeitsmessungen kann man noch eine Abschätzung für die Elektronendichte in den Silberbromidkristallen gewinnen. Für den elektronischen Leitfähigkeitsanteil σ_e gilt die Beziehung:

$$(15) \quad \sigma_e = en\mu$$

e = Elementarladung = $1,6 \cdot 10^{-19}$ [C]

μ = Beweglichkeit der Elektronen $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$

n = Zahl der Elektronen/ cm^3

Es sei σ' die obere Grenze der elektronischen Leitfähigkeit, die aus den vorhergehenden Abschätzungen gewonnen wurde.

Dann gilt:

$$(16) \quad \sigma_e < \sigma', \quad n = \frac{\sigma_e}{e\mu} = \frac{\sigma_e H}{e \cdot 0,4 \cdot 10^8} < \frac{\sigma' H}{e \cdot 0,4 \cdot 10^8} < \frac{\sigma' H}{e \cdot 0,4 \cdot 10^8}$$

denn es ist $\frac{\mu H}{10^8} = \theta_n$ und $\theta_n > \theta_0$

$\theta_n = \theta$ - Wert bei reiner Elektronenleitung

$\theta_0 = \theta$ - Wert bei Belichtung

H = magnetische Feldstärke [Oe] = $8,2 \cdot 10^3$ [Oe]

Für AgBr wurde erhalten:

$$n < \frac{5,7 \cdot 10^{-10} \cdot 8,2 \cdot 10^3}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-3}} = 2,9 \cdot 10^8 \cdot \text{cm}^{-3}$$

mit σ_i = Ionenleitwert = $2,3 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

$$\sigma' = \frac{\sigma_i}{40,5} = 5,7 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$\theta_0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$$

Man kann also sagen, daß in AgBr-Einkristallen weniger als ungefähr $2,9 \cdot 10^8$ Elektronen/ cm^3 vorhanden sind.

Wie die Messungen des Hall-Effekts an AgBr mit aufgedampftem Silber zeigen, verringert die Anwesenheit von Silber die Hall-Spannung. Das kann nur auf eine verminderte Konzentration der freien Photoelektronen zurückzuführen sein,

die eine Abnahme von θ_0 bewirkt, die über Gleichung (7) den gemessenen Hall-Winkel θ_0 verkleinert. Die Photoelektronen rekombinieren also entweder an den Ag-Zentren in verstärkter Masse oder werden an diesen adsorbiert, so daß sie für den Leitungsvorgang ausscheiden. Eine AgBr-Probe, die durch häufiges Belichten nur noch eine sehr kleine Hall-Spannung zeigte, wurde in eine gesättigte KBr-Lösung gegeben. Die dunkle Schicht an der Oberfläche löste sich ab, und der Kristall wurde wieder durchsichtig. Er zeigte hinter dieser Behandlung einen vergrößerten Hall-Effekt. Aus der Tatsache, daß an AgBr-Proben, die mit Silber bedampft waren oder durch Belichtung Silber gebildet hatten, nie eine Hall-Spannung ohne gleichzeitige Belichtung gemessen werden konnte, muß man den Schluß ziehen, daß keine Dissoziation der Ag-Zentren etwa der Form $\text{Ag} \longrightarrow \text{Ag}^+ + e^-$ stattfindet, wobei die Elektronen als freie Elektronen ins Leitfähigkeitsband wandern.

Unter besonderen Versuchsbedingungen gelingt es, in Silberbromid einen elektronischen Leitfähigkeitsanteil zu erzeugen. C. Wagner [9] konnte durch Messung der Anlaufgeschwindigkeit von Silber in Halogenatmosphäre einen elektronischen Leitfähigkeitsanteil nachweisen. Es handelt sich hierbei um eine Defektelektronenleitung, die folgendermassen entsteht: Unter Bromatmosphäre wird an AgBr Br_2 chemisorbiert, d.h. ein Brommolekül wird beim Auftreffen auf die AgBr-Oberfläche in Atome gespalten unter gleichzeitiger Aufnahme von zwei Elektronen aus dem Gitter, so daß es als negativ geladenes Bromion vorliegt. Man kann also die folgende symbolische Gleichung schreiben:



$\odot$ = Defektelektronen

Diese Defektelektronen liefern einen ihrer Konzentration und Beweglichkeit proportionalen Leitfähigkeitsanteil. Hauffe und Mitarbeiter [10] bestätigen diese Ergebnisse durch EMK-Messungen an der elektrochemischen Kette

Ag/AgBr-Einkristall + 1m KBr + 0,01m Br₂/Pt.

Auf direkte Weise wurden die Defektelektronen in AgBr unter Bromatmosphäre mit Hilfe des Hall-Effektes von Hansen und F. Brown nachgewiesen [11].

Man könnte zunächst noch daran denken, daß sich im Inneren und auf der Oberfläche des Kristalls bei Belichtung mehr oder weniger zusammenhängende Silberschichten- bzw. fäden bilden, die einen Elektronenstrom leiten können. Wenn dies der Fall ist, so hat dieser Elektronenstrom dennoch keinen messbaren Einfluß auf den Hall-Effekt. Wenn in diesen Silberschichten auch zweifellos eine Hall-Feldstärke entsteht, so wird doch die Hall-Spannung, das Integral der Feldstärke über die Breite der Probe, gemessen. Die Größe des Hall-Effektes kann für reines Silber aus Literaturangaben [12] berechnet werden:

$$(17) \quad \frac{E_H}{E_0} = - \frac{R H}{\varrho} \quad , \quad \frac{E_H}{E_0} = 2,4 \cdot 10^{-3}$$

R = Hall-Konstante

ϱ = spezifischer Widerstand

$$\frac{R}{\varrho} = -310 \cdot 10^{-9} \text{ Vcm/A Gauss}$$

Für $E_0 \approx 10 \text{ V/cm}$ und 0,5cm Probendicke würde sich für eine reine Ag-Probe ergeben:

$$(18) \quad V_H = 10^{-2} \text{ V}$$

Nach den obigen Ausführungen ist die kleinste nachweisbare Hall-Spannung $5 \cdot 10^{-5} \text{ V}$. Um in diese Größenordnung zu kommen, müßte man also annehmen, daß die AgBr-Probe zu mehr als 1⁰/oo aus leitenden Silberschichten besteht. Dies ist unmöglich. Da bei Rotlicht auch schon eine wenn auch sehr kleine Hall-Spannung gemessen werden konnte, so treten offenbar auch da schon Photoelektronen auf. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß in Fehlstellen locker gebundene Elektronen freigesetzt wurden. Durch Benutzung der Graufilter wurde die eingestrahelte Intensität herabgesetzt. Dies führte zu einer Verkleinerung der Zahl der freien Elektronen. Das Verhältnis $\frac{\delta_i}{\delta_e}$ wird dadurch zu Gunsten von δ_i verschoben. Der Hall-Effekt wird also ver-

kleinert. Die Experimente bestätigen diese Überlegungen.

2. Folgerungen aus den Hall-Effekt-Messungen an AgCl

Ebenso wie bei AgBr trat bei AgCl kein Hall-Effekt ohne gleichzeitige Belichtung auf. So muß auch hier geschlossen werden, daß AgCl-Einkristalle Ionenleiter sind. Ebenso wie bei AgBr soll noch eine Abschätzung über das Verhältnis $\frac{\delta_i}{\delta_e}$ gemacht werden.

$$\left(1 + \frac{\delta_i}{\delta_e}\right) > \frac{\theta_n}{2,4 \cdot 10^{-5}} > \frac{4,3 \cdot 10^{-4}}{2,4 \cdot 10^{-5}} = 18 ; \quad \delta_i > 17 \delta_e$$

Für θ_n ist wieder der bei maximaler Belichtung gemessene Wert eingesetzt worden: $\theta_n > \theta_0 = 4,3 \cdot 10^{-4}$

Die Abschätzung fällt hier nicht so scharf aus wie bei AgBr, da bei AgCl durchweg etwas kleinere Hall-Spannungen gemessen wurden.

Wie bei AgBr soll noch eine Abschätzung der oberen Grenze für die Konzentration etwa vorhandener freier Leitungselektronen durchgeführt werden.

Für AgCl wurde erhalten:

$$n < \frac{1,5 \cdot 10^{-9} \cdot 8,2 \cdot 10^3}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 4,3 \cdot 10^{-4} \cdot 10^8} = 1,8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3} ; \quad n < 1,8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$$

$$\text{mit } \delta' = \frac{\delta_i}{17} = 1,5 \cdot 10^9 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} ; \quad \delta_i = 2,6 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\theta_0 = 4,3 \cdot 10^{-4} ; \quad H = 8,2 \cdot 10^3 \text{ Oe}$$

Man kann also sagen, daß in AgCl-Einkristallen weniger als $2 \cdot 10^9$ freie Elektronen/cm³ vorhanden sind. Bei Bestrahlung mit Rotlicht konnte keine Hall-Spannung nachgewiesen werden. Daraus muß man schließen, daß die Energie des roten Lichtes nicht ausreichte, bei AgCl die locker gebundenen Elektronen freizusetzen, oder daß bei AgCl keine Elektronen auf Fehlstellen vorhanden waren.

3. Auswertung des Versuches zur Messung der Diffusion von Silber in Silberbromid

Berühren sich zwei verschiedene Körper, so diffundieren auch unterhalb des Schmelzpunktes Atome, bzw. Ionen des einen Stoffes in den anderen. Für die in der Zeit τ übergegangene Menge gilt nach [13]:

(19)

$$M = q c_0 \sqrt{\frac{D \cdot \tau}{\pi}}$$

q = Querschnitt der Berührungsflächen

c_0 = Dichte des diffundierenden Stoffes in g/cm^3

D = Diffusionskoeffizient $\text{cm}^2/\text{sec}^{-1}$

$\pi = 3,14$

Durch Umformung erhält man:

$$(20) \quad D = \frac{M^2 \pi}{q^2 c_0^2 \cdot \tau}$$

Wie auf Seite 32 geschildert, war der Materieübergang der Silberschicht in den Silberbromidkristall in der Zeit $\tau = 6$ Tage kleiner oder gleich $2 \cdot 10^{-5} \text{ g}$. Der Versuch wurde bei einer Temperatur dicht unterhalb des Schmelzpunktes, bei etwa 400°C , durchgeführt. Die Dichte der Silberschicht betrug etwa 10 g/cm^3 (s. Seite 32). Daraus läßt sich eine Abschätzung für den Diffusionskoeffizienten D gewinnen. Die Größe der Berührungsfläche war $q = 0,5 \times 1,28 \text{ cm}^2$.

$$(21) \quad D < \frac{4 \cdot 10^{-10} \cdot 3,14}{0,25 \cdot 1,28^2 \cdot 2 \cdot 10^2 \cdot 6 \cdot 86400} \approx 6 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

Das heißt, eine etwa stattfindende Diffusion verläuft mit einem Diffusionskoeffizienten, der kleiner als $6 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ist. Zum Vergleich betrachten wir die Diffusionskoeffizienten von Ag-Ionen und Br-Ionen in AgBr. Nach [14] gilt bei 300°C :

$$D_{\text{Ag}} = 1,02 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_{\text{Br}} = 2,9 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

Daraus kann man schließen, daß aus der Silberschicht kein Silber in der Form $\text{Ag} \longrightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$ dissoziiert und als Ag^+ sich in den Kristall einlagert, und daß das Elektron am Silber gebunden bleibt. Denn es ist unwahrscheinlich, daß dieser Vorgang dann mit einem Diffusionskoeffizienten stattfinden sollte, der um 10 Größenordnungen kleiner ist als D_{Ag^+} . Die auf Seite 75 getroffene Feststellung, daß durch auf den Kristall gebrachtes Silber keine freien Leitungselektronen erzeugt werden, wird also durch dieses Ergebnis vollauf bestätigt.

4. Schlußfolgerungen aus den Photoleitfähigkeitsmessungen

Den Verlauf der Photoleitfähigkeit kann man folgendermassen erklären: Zunächst bildet sich eine große Menge freier Photoelektronen, die das Maximum der Photoleitfähigkeitskurve erklären. Diese geben Anlass zur Bildung von "F-Zentren", die nach dem in [1] beschriebenen Prozeß zu Silberaggregaten zusammentreten und die Zahl der freien Elektronen verringern, wie die Hall-Effekt-Messungen gezeigt haben. Nach Abschalten der Belichtung geht der Leitwert nicht sofort wieder auf seinen Ausgangswert zurück. Diese zusätzliche Leitfähigkeit kann, da sie zu keiner Hall-Spannung Anlass gibt, nicht auf zusätzliche Elektronenleitfähigkeit zurückzuführen sein. Außerdem rekombinieren die Elektronen in Zeiten, die wesentlich kürzer als eine Sekunde sind [15]. Durch die Belichtung hat sich also die Konzentration der Ionen-Fehlstellen verändert. Im Gleichgewicht gilt zwischen der Konzentration der Silberionen auf Zwischengitterplatz c_{AgO^+} und der Konzentration der Gitterleerstellen $c_{\text{Ag}\square}$ das Ionenfehlordnungsprodukt, das dem Massenwirkungsgesetz ähnelt:

$$(22) \quad c_{\text{AgO}^+} \cdot c_{\text{Ag}\square^-} = K(T) \quad (\text{Frenkelgleichgewicht})$$

Enthält der Kristall keine Verunreinigungen an mehrwertigen Ionen, so ist $c_{\text{AgO}^+} = c_{\text{Ag}\square^-}$ (Vergl. [13]). Nach [1] verläuft der weitere Prozeß so, daß sich Ag-Ionen auf die Silberaggregate hin bewegen und an diesen adsorbiert werden. Diese Ionenwanderung ist der Grund für die in dieser Arbeit beobachtete Konzentrationsänderung der Ionenfehlstellen. Das Abwandern der AgO^+ zu den Silberzentren wird ein Absinken von c_{AgO^+} im Kristall zur Folge haben. Damit Gl. (22) erfüllt ist, werden im Kristall neue Silberionenleerstellen gebildet werden. $c_{\text{Ag}\square^-}$ vergrößert sich. Nun können sich aber auch Ag-Ionen an die Silberkomplexe anlagern, die nicht auf Zwischengitterplätzen sitzen. Sie hinterlassen dann im Gitter Leerstellen, die in den Kristall hineindiffundieren -

dieren und eine zusätzliche Erhöhung von $c_{Ag\Box-}$ hervorrufen. Es findet also eine Vernichtung von Ag_{O+} statt, wie etwa durch den Einbau zweiwertiger Ionen in $AgBr$ [16]. Diese Verkleinerung von $c_{Ag_{O+}}$, die für sich allein betrachtet eine Verringerung der Leitfähigkeit bedeuten würde, steht nach (22) eine erheblich größere Erzeugung von $Ag_{\Box-}$ gegenüber, die dann eine Erhöhung der Leitfähigkeit bewirkt. Dies soll für den Extremfall noch etwas näher erläutert werden. Der Einfachheit halber seien ungefähr gleiche Beweglichkeiten für Ag_{O+} und $Ag_{\Box-}$ vorausgesetzt. Nach [17] ist die Beweglichkeit für Ag_{O+} 4 bis 8 mal größer als für $Ag_{\Box-}$. Die ändert aber an folgender Überlegung im Prinzip wenig.

Wegen $c_{Ag_{O+}}^0 = c_{Ag_{\Box-}}^0$ gilt dann am Anfang:

$$(23) \quad \delta_{Gesamt}^0 = \delta_{Ag_{O+}}^0 + \delta_{Ag_{\Box-}}^0 ; c^0, \delta^0 = \text{Anfangswerte}$$

Da $\delta_{Ag_{O+}}^0 \approx \delta_{Ag_{\Box-}}^0$:

$$(24) \quad \delta_{Gesamt}^0 = 2 \cdot \delta_{Ag_{\Box-}}^0$$

Sinkt $c_{Ag_{O+}}$ auf $c_{Ag_{O+}}^0/n$ ab, wobei $n \gg 1$ ist, so steigt wegen (21) $c_{Ag_{\Box-}}$ auf $n \cdot c_{Ag_{\Box-}}^0$. Für δ_{Gesamt} ergibt sich:

$$(25) \quad \delta_{Gesamt} \approx n \cdot \delta_{Ag_{\Box-}}^0 + \frac{\delta_{Ag_{O+}}^0}{n} \approx n \cdot \delta_{Ag_{\Box-}}^0 = \frac{n}{2} \delta_{Gesamt}^0,$$

$$\text{da } \frac{\delta_{Ag_{O+}}^0}{n} \approx 0$$

Dieser Grenzfall war bei vorliegenden Messungen sicher nicht realisiert. Diese Betrachtung läßt aber die Tatsache verstehen, daß bei Abschaltung des Lichtes plötzlich eine höhere Ionenleitfähigkeit auftrat als am Anfang des Versuches. Der Kristall brauchte eine gewisse Zeit, um nach Abschalten der Belichtung den Gleichgewichtszustand wieder herzustellen.

A. Peter [18] beobachtete, daß die Größe des Maximums der Photoleitfähigkeit mit steigender Temperatur abnahm. Von $40^\circ C$ an kam es nicht mehr zur Ausbildung eines Maximums. Der Einfangvorgang der Elektronen, die Bildung der Silberaggregate und damit die Verminderung der Anzahl der freien Elektronen erfolgte mit zunehmender Temperatur immer

schneller, so daß kein Maximum beobachtet wurde. Außerdem stieg die Dunkelleitfähigkeit mit der Temperatur sehr stark an (von 20°C bis 40°C um den Faktor 2,7) und das Verhältnis Photoleitfähigkeit zur Dunkelleitfähigkeit wurde kleiner. Bei 20°C betrug das Verhältnis der Photoleitfähigkeit zur Dunkelleitfähigkeit ungefähr 1,5, bei 40°C 1,2. Der Kristall brauchte bei höherer Temperatur eine kürzere Zeit, um seinen Ausgangszustand wieder zu erreichen. Mit der höheren Temperatur stellte sich das Gleichgewicht der Ionenkonzentrationen mit größerer Geschwindigkeit ein.

Beim AgCl verlief der photochemische Prozeß viel schneller als beim AgBr, denn es kam auch bei Zimmertemperatur nicht erst zu einer Ausbildung des Maximums der Photoleitung. AgCl verhält sich also bei Zimmertemperatur in Bezug auf die Ausbildung des Maximums der Photoleitung wie AgBr bei 40°C . Die Wiederherstellung des Ausgangszustandes benötigte viel längere Zeit als bei AgBr. Nach dem raschen Abfall am Anfang blieb die Leitfähigkeit nahezu auf einem erhöhten Wert konstant. Bei den Leitfähigkeitsmessungen während der Belichtungsserie (Abb. 39 bis 46, S. 66 bis 73) wurde nach jeder Belichtung ein erhöhter Dunkelleitwert gemessen. Erst nach einem halben bis einem Tag wurde der Ausgangswert wieder erreicht. Interessanterweise wird dieser Rückbildungsvorgang durch Einstrahlung von Rotlicht beschleunigt (Abb. 38, S. 65). Diese beschleunigte Rückbildung unter Rotlichtbestrahlung erfolgte allerdings nicht bis zum Ausgangswert, im Gegensatz zu den Beobachtungen von A. Peter [18]. Dieser Unterschied dürfte wohl auf geringe Unterschiede im Reinheitsgrad des verwendeten Probenmaterials zurückzuführen sein. Da Rotlichtbestrahlung in direkter Weise wohl keine Ionenfehlstellen beseitigen wird, ist der Effekt am einfachsten dadurch zu erklären, daß die auf Fehlstellen oder an Silberaggregaten sitzenden Elektronen, die zu ihrer Stabilisierung noch weitere Ag-Ionen brauchen, wieder losgelöst werden und damit die Restaurierung des

Kristalls ermöglichen.

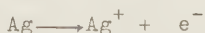
Nicht übersehen sollte man die Tatsache, daß bei Stromdurchgang auch eine elektrolytische Zersetzung stattfindet, die bei den hier in Frage kommenden Strömen natürlich sehr gering ist. Dennoch könnte der auf Seite 32 beschriebene Vorgang, gefördert durch das photo-lytisch gebildete Silber, in gewissem Umfang auch eine höhere Leitfähigkeit bewirken. Bei AgEr findet dies statt, denn mit der Größe der angelegten Spannung verlängerte sich auch die Zeitspanne, die der Kristall benötigte, um den Anfangswert wieder zu erreichen.

Zusammenfassung

Es wird eine Apparatur zur Messung des Hall-Effektes und des elektrischen Widerstandes von hochohmigen Proben und eine Apparatur zur Züchtung von Silberhalogenideinkristallen beschrieben.

An AgBr werden Hall-Effekt und elektrischer Widerstand mit und ohne Belichtung gemessen. Diese Messungen führen zu dem Schluss, dass Silberhalogenideinkristalle Ionenleiter sind, genauer, das Verhältnis Ionenteilleitfähigkeit zu Elektronenteilleitfähigkeit bei AgBr ist grösser als 40,5, bei AgCl grösser als 17. Die Elektronendichte bei AgBr ist kleiner als $2,9 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$, bei AgCl kleiner als $1,8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$.

Aufdampfversuche von Silber auf AgBr ergeben, dass keine messbare Diffusion von Silber in AgBr stattfindet. Ein Diffusionskoeffizient von $D = 6 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ für diesen Vorgang hätte noch nachgewiesen werden können. Auch erfolgt keine Dissoziation des aufgedampften Silbers etwa der Form



und eine Einlagerung der Ag-Ionen in den Kristall, wie aus Hall-Effektmessungen geschlossen werden muss. Widerstandsmessungen an AgBr und AgCl zeigen, dass der Verlauf der Photoleitfähigkeit von AgBr unterschiedlich ist zu dem von AgCl. Die Photoleitfähigkeitsmessungen von AgBr und AgCl führen zu Schlussfolgerungen über Änderungen der Ionenfehlstellenkonzentration infolge von Belichtung. Bei Belichtung bilden sich Silberaggregate. Dieser Vorgang erhöht die Ag-Ionenleerstellenkonzentration und vermindert die Konzentration der Ag-Ionen auf Zwischengitterplätzen. Dies äußert sich in einer erhöhten Leitfähigkeit der Proben nach Belichtung gegenüber dem Ausgangszustand.

Literaturverzeichnis

- 1 Staude, H., Zeitschrift für Elektrochemie, Bd.60, Nr.6, 1956, S.563
- 2 Shockley, W., Elektrons and Holes in Semiconductors, S.217, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey, New York, 1950
- 3 Bridgman, W., Proc. Americ. Acad. Sci. 60, 306 (1925)
- 4 Stockbarger, W., Discuss. Faraday Soc., 1949, 294
- 5 Putley, E. H., The Hall-Effekt and related phenomena, S.40, London, Butterworth, 1960
- 6 Jahnke, H., Diplomarbeit, Physikalisch-Chemisches Institut Leipzig, 1958
- 7 Macdonald, Ross, Phys. Rev. 95, Nr. 1, July 1954, S.44
- 8 Macdonald, Ross, The Review of Scientific Instruments, Vol. 25, Nr. 2, 1954, S.144
- 9 Wagner, C., Zeitschrift für Physikalische Chemie (B), 21, 25 (1933); 32, 447 (1936)
- 10 Pfeiffer, I., Hauffe, K., Jaenicke, W., Zeitschrift für Elektrochemie, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 56, 728 (1952)
- 11 Hansen, R., Brown, F., Journal of Applied Physics Vol. 31, Nr. 1, Jan. 1960, S. 210
- 12 Masing, G., Handbuch der Metallphysik, Tabelle 47, S. 431, Akad. Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1935
- 13 Hauffe, K., Reaktionen in und an festen Stoffen, S. 285, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-Göttingen, 1955
- 14 Jost, W., Diffusion, Methoden der Messung und Auswertung, S. 121, Verlag von Dr. Dietrich Steinkopf, Darmstadt, 1957
- 15 Saunders, V., Tyler, R., West, W., J. chem. Phys., 37, S. 1126-1132, 1962
- 16 Hauffe, K., Reaktionen in und an festen Stoffen, S. 67, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1955
- 17 Teltow, J., Ann. Physik (6) 5, 63, 71 (1949)
- 18 Peter, A., Diplomarbeit Physikalisch-Chemisches Institut Leipzig, 1958

Verzeichnis der Abbildungen:	Seite
Abb. Nr. 1: Zeichnung zur Erklärung des Hall-Winkels	4
2: Schaltbild des Kristallziehofens	7
3: Messingform zum Pressen der Proben	8
4: Schaltschema der Tempereinrichtung	9
5: Blockschaltbild der Hall-Apparatur	13
6: Prinzipschaltbild einer Anodenbasisstufe	14
7: Schaltbild des Kompensators	16
8: Schaltbild der Eingangsstufe	22
9: Schaltbild der Wechselstrombrücke	24
10: Die Beleuchtungsapparatur	26
11: Schaltschema der Leitfähigkeitsmessung	36
12-20: Leitfähigkeit von AgBr bei Belichtung	37-45
21-28: Belichtungsserie AgBr	46-53
29-37: Leitfähigkeit von AgCl bei Belichtung	56-64
38: Leitfähigkeit von AgCl bei Rotlichtbelichtung	65
39-46: Belichtungsserie AgCl	66-73

Ich möchte Herrn Prof. Dr. Herbert Staude, meinem verehrten Lehrer, recht herzlich für viele wertvolle Anregungen und Hinweise zu dieser Arbeit danken.

Ebenfalls danke ich den Angehörigen der Institutswerstatt für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Lebenslauf

Am 16.5.1935 wurde ich in Waldenburg in Schlesien als Sohn des Knappschaftsbeamten Wilhelm Pinsler und seiner Ehefrau Frieda Pinsler, geborene Schreiber, geboren. Im Herbst 1946 wurden wir von den Polen vertrieben und wohnten von da an in Rödlitz in Sachsen. Bis 1949 besuchte ich die Grundschule in Rödlitz, von 1949 bis 1953 die Oberschule Lichtenstein, wo ich mein Abitur erlangte. Von 1953 bis 1959 studierte ich in Leipzig Physik. Meine Diplomarbeit, "Beobachtung des Overhauser-Effektes in Diphenyl-Picrylhydrazyl (DPPH)", fertigte ich bei Herrn Prof. Dr. Lösche an. Daraufhin arbeitete ich kurze Zeit im VEB Stickstoffwerk Piesteritz als Betriebsphysiker. Ich beschäftigte mich dort mit Messungen der Wärmeleitahlen von Kunststoffen. Am 31.5.1959 siedelte ich in die Bundesrepublik über. Vom 1.7.1959 bis 31.12.1960 arbeitete ich in Hamburg im Entwicklungslabor der Radoröhrenfabrik Valvo GmbH Lokstedt und befaßte mich mit Fragen des Funkelrauschens an Röhren und Problemen der Oxydkathode. Vom 1.1.61 bis 30.9.61 arbeitete ich in Geesthacht an der Reaktorstation der Gesellschaft für Kernenergieverwertung in Schiffahrt und Schiffbau. Seit 1.10.61 bin ich wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Herrn Prof. Dr. Staude am Institut für physikalische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt/Main.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit eidesstattlich, die vorliegende Arbeit selbständig ausgeführt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet zu haben.

Frankfurt, im November 1964

Kurt Krieger

